

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/48

H01M 4/58 H01M 10/40



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03152298. X

[43] 公开日 2004 年 3 月 17 日

[11] 公开号 CN 1482699A

[22] 申请日 2003.8.5 [21] 申请号 03152298. X

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 5 [33] JP [31] 2002 - 227707

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府门真市

[72] 发明人 小槻勉 芳泽浩司 永山雅敏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

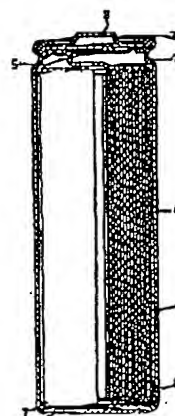
代理人 胡 焯

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 27 页

[54] 发明名称 正极活性物质及含有正极活性物质的非水电解质二次电池

[57] 摘要

本发明以低成本提供了高容量的非水电解质二次电池。该二次电池由具备以至少可吸藏·释放锂离子的物质或金属锂为主的负极活性物质的负极、正极及电解质构成。上述正极活性物质是含有镍及锰的氧化物，其一次粒子内具有双晶部分，假定为 R3m 时显现  $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}] R30^\circ$  的超晶格配列。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1. 正极活性物质，其特征在于，由至少含有镍元素及锰元素的含锂复合氧化物形成，包含具有双晶部分的上述复合氧化物的一次粒子。

2. 如权利要求1所述的正极活性物质，其特征还在于，上述复合氧化物具有层状晶体结构，氧配列为立方密装填充结构。

3. 如权利要求1或2所述的正极活性物质，其特征还在于，上述复合氧化物具有缺陷部分或变形部分。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的正极活性物质，其特征还在于，假定为R3m时上述复合氧化物包含 $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}]R30^\circ$ 的超晶格配列。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的正极活性物质，其特征还在于，上述复合氧化物包含实质上相同比例的镍元素和锰元素。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的正极活性物质，其特征还在于，假定为R3m而归属的X射线衍射峰中，上述复合氧化物的积分强度比满足 $(003)/(104) \leq 1.2$ 的关系。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的正极活性物质，其特征还在于，假定为R3m的阴极射线衍射中，上述复合氧化物的全部图谱中实质上具有额外的光点或色线。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的正极活性物质，其特征还在于，上述一次粒子具有球形及长方形的平行六面体中的至少一种形状。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的正极活性物质，其特征还在于，上述一次粒子具有 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 的粒径，还包含粒径为 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 的上述复合氧化物的二次粒子。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的正极活性物质，其特征还在于，上述复合氧化物以式(1)：



表示，式中， $-0.05 < y < 0.05$ ，M是除镍和锰以外的一种以上的元素， $-0.1 \leq x \leq 0.3$ ， $\delta = 0.5 \pm 0.1$ ， $\gamma = 0.5 \pm 0.1$ ，M为钴时满足 $-0.1 \leq x \leq 0.5$ 。

11. 如权利要求10所述的正极活性物质，其特征还在于，M为氧化状态的3价。

12. 如权利要求10所述的正极活性物质，其特征还在于，M包含选自铝及钴的至少一种元素。

03152298.X

权 利 要 求 书 第2/2页

13. 如权利要求 10 所述的正极活性物质,其特征还在于,M 为选自镁、钙、锶、锆、钇及镱的至少一种。

14. 非水电解质二次电池,其特征在于,具备以吸藏·释放锂的材料及/或金属锂为负极活性物质的负极、含有权利要求 1~13 中任一项所述的正极活性物质的正极和电解质。

## 正极活性物质及含有正极活性物质的非水电解质二次电池

## 技术区域

本发明涉及正极活性物质，特别涉及用于非水电解质二次电池的正极活性物质。本发明更具体涉及具有包含特定正极活性物质的正极的高容量且廉价的非水电解质二次电池。

## 背景技术

近年来，随着无绳及手提 AV 机器和电脑等的普及，对作为上述机器的驱动电源的电池要求小型、轻巧、高能量密度的呼声越来越大。特别是锂二次电池，由于它具有高能量密度，被期待有望成为将来的主力电池。因此，其潜在的市场也很大。现在，市面上出售的大部分锂二次电池采用具有 4V 的高电压的  $\text{LiCoO}_2$  作为正极活性物质，由于 Co 的价格较高，人们正在研究各种各样的正极活性物质来替代  $\text{LiCoO}_2$ 。其中，集中精力研究了含锂的过渡金属氧化物， $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{O}_2(a+b \approx 1)$  很有希望。另外，具有尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  也进入了商品化进程。

再者，作为高价钴的替代材料，有关镍及锰的研究正在大力进行，例如，具有层状结构的  $\text{LiNiO}_2$  发挥大放电容量指日可待。但是，随着充放电的进行，晶体结构会发生变化，加大劣化程度。因此，人们提出在  $\text{LiNiO}_2$  中加入一种能在充放电时使晶体结构稳定、且抑制劣化的元素，具体地说，如钴、锰、钛及铝等元素。这里，作为锂二次电池的正极活性物质使用的镍及锰的复合氧化物的组成如表 1 所示，它是属于现有技术。

03152298.X

说明书 第2/24页

表 1

| 现有技术文献        | 公开的复合氧化物的组成  |
|---------------|--|
| USP5393622    | $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (式中, $0 \leq x \leq 0.3$ , $0 \leq y \leq 1.3$ )   |
| USP5370948    | $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (式中, $0.005 \leq x \leq 0.45$ )   |
| USP5264201    | $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (式中, $0.8 \leq x \leq 1.0$ , $y \leq 0.2$ )  |
| USP5629110    | $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (式中, $0 < x \leq 0.2$ , $y \leq 0.2$ )  |
| JP-A-8-171910 | $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ (式中, $0.7 \leq x \leq 0.95$ )   |
| JP-A-9-129230 | $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (式中, M 为选自 Co、Mn、Cr、Fe、V 及 Al 的至少一种, $1 > x \geq 0.5$ , 较好为 $x=0.15$ )   |
| JP-A-10-69910 | $\text{Li}_{y-x_1}\text{Ni}_{1-x_2}\text{M}_x\text{O}_2$ (式中, M 为 Co、Al、Mg、Fe、Mg 或 Mn, $0 < x_2 \leq 0.5$ , $0 \leq x_1 < 0.2$ , $x = x_1 + x_2$ , $0.9 \leq y \leq 1.3$ ) |

如上所述, 在美国专利公报及日本专利公开公报中记载的复合氧化物, 都是为了改善  $\text{LiNiO}_2$  的循环特性等电化学特性, 一面保留  $\text{LiNiO}_2$  的特征一面在  $\text{LiNiO}_2$  中添加微量元素而得到的。因此, 添加后得到的活性物质中含有的镍量常常超出锰量,  $\text{Ni}:\text{Mn}=0.8:0.2$  比较理想。另外, 锰量最大时的比值是  $\text{Ni}:\text{Mn}=0.55:0.45$ 。但是, 在这些现有技术中, 为了将  $\text{LiNiO}_2$  从  $\text{LiMnO}_2$  中分离, 很难得到含有单相晶体结构的复合氧化物。这可以认为是在共沉淀时在各自的区域内由于被氧化的镍及锰的性质不同而很难形成均质氧化物。

因此,  $\text{LiNiO}_2$  及  $\text{LiMnO}_2$  作为目前市场上销售的具有 4V 高电压的  $\text{LiCoO}_2$  的替代材料正在被研究开发, 它们是具有与  $\text{LiCoO}_2$  相同的层状结构、且高容量低成本的正极活性物质。但是,  $\text{LiNiO}_2$  的放电曲线的形状不平坦, 且循环周期也短, 耐热性也低, 因此,  $\text{LiNiO}_2$  作为  $\text{LiCoO}_2$  的替代材料使用存在着很大的问题。尽管, 人们尝试着在  $\text{LiNiO}_2$  中添加各种元素加以改良, 但是, 这种改良还不充分。此外, 由于  $\text{LiMnO}_2$  只能得到 3V 的电压, 因此, 人们开始研究不具备层状结构、容量低但具有尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。即, 人们希望得到具有与  $\text{LiCoO}_2$  同样的 4V 电压、显示出平坦的放电曲线、且比  $\text{LiCoO}_2$  容量高价格低的正极活性物质。

对应于此, 在日本专利特愿 2000-227858 号说明书(日本专利特开 2002-42813 号公报)中揭示的不是加入新的添加元素对  $\text{LiNiO}_2$  所具有的特性或  $\text{LiMnO}_2$  所具有的特性进行改良的技术, 而是通过将镍化合物和锰化合物以原子水平均质分散形成固溶体, 形成显现新功能的镍锰复合氧化物构成的正极活性物质。如上所述, 现有技术中尽管提出了许多添加元素的方案, 但是, 其中何种元素具体地有何优点在技术上没有明确, 与此对应, 使镍和锰以近

03152298. X

说明书 第3/24页

乎同比例组合形成可显现新功能的正极活性物质。

关于复合氧化物的晶体结构以及粒子的形态有如下所述的现有技术。

表 2

| 现有技术文献                              | 揭示的复合氧化物的形态   |
|-------------------------------------|---|
| JP-A-2000-133262                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2</math> (<math>0.1 \leq a \leq 1.2</math>、<math>0.40 \leq b &lt; 1.15</math>、<math>0 &lt; c &lt; 0.60</math>、<math>0 &lt; d &lt; 0.60</math>、<math>1.00 \leq b+c+d \leq 1.15</math>、<math>0 &lt; c+d \leq 0.60</math>) Li层的过渡金属占有率 <math>e</math> 为 <math>0.006 \leq e \leq 0.150</math></li> <li>• <math>\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2</math><br/>相对于 <math>\text{CuK}\alpha</math> 线的(101)面的 X 射线衍射峰的强度的(012)面的 X 射线衍射峰的强度及(006)面的 X 射线衍射峰的强度的合计强度的强度比 <math>R</math> 为 <math>0.510 \leq R \leq 0.700</math></li> </ul> |
| 日本专利第 3047693 号<br>JP-A-7-37576     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2</math> (<math>0 &lt; x &lt; 0.3</math>)</li> <li>• 许多微小的单晶粒集合在一起形成球状、近似球状或椭圆状的二次粒子</li> </ul>   |
| 日本专利第 3232984 号<br>JP-A-9-129230    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2</math> (<math>M</math> 为 <math>\text{Co}</math>、<math>\text{Mn}</math>、<math>\text{Cr}</math>、<math>\text{Fe}</math>、<math>\text{V}</math>、<math>\text{Al}</math> 的 1 种以上, <math>1 &gt; x \geq 0.5</math>)</li> <li>• 通过 SME 观察到的定方向径为 <math>0.1 \sim 2 \mu\text{m}</math> 的微小晶粒与许多上述微小晶粒集成定方向径为 <math>2 \sim 20 \mu\text{m}</math> 的二次粒子的混合物</li> </ul>   |
| 日本专利第 3110728 号<br>JP-A-2000-323123 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 以选自 <math>\text{Co}</math>、<math>\text{Ni}</math>、<math>\text{Mn}</math> 的 1 种以上的元素和 <math>\text{Li}</math> 为主要成分的 <math>\text{Li}</math> 复合氧化物形成的多孔质球状二次粒子</li> <li>• 通过水银压入法的细孔分布测定的细孔平均直径为 <math>0.1 \sim 1 \mu\text{m}</math></li> <li>• 直径是 <math>0.01 \sim 1 \mu\text{m}</math> 的细孔的全容积在 <math>0.01 \text{cm}^3/\text{g}</math> 以上</li> <li>• 平均粒径为 <math>4 \sim 20 \mu\text{m}</math>，振实密度在 <math>1.8 \text{g/cc}</math> 以上</li> <li>• 通过库珀曲线法得到的体积减少率的拐点在 <math>500 \text{kg/cm}^2</math> 以上</li> </ul>  |

03152298.X

说明书 第4/24页

表 3

| 现有技术文献                              | 揭示的复合氧化物的形态   |
|-------------------------------------|---|
| 日本专利第 3130813 号<br>JP-A-10-69910    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Li}_{y-x_1}\text{Ni}_{1-x_2}\text{M}_x\text{O}_2</math> (式中, M 为 Al、Fe、Co、Mn 及 Mg 的 1 种, <math>x=x_1+x_2</math>, <math>0.9 \leq y \leq 1.3</math>, M 为 Al 或 Fe 时 <math>0 &lt; x \leq 0.2</math>, <math>x_1=0</math>, <math>x_2=x</math>, M 为 Co 或 Mn 时 <math>0 &lt; x \leq 0.5</math>, <math>x_1=0</math>, <math>x_2=x</math>, M 为 Mg 时 <math>0 &lt; x \leq 0.2</math>, <math>0 &lt; x_1 &lt; 0.2</math>, <math>0 &lt; x_2 &lt; 0.2</math>)</li> <li>• 衍射峰之比(003)/(104)在 1.2 以上, (006)/(101)在 0.13 以下</li> <li>• BET 表面积为 <math>0.1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}</math></li> <li>• 对应于全部 Ni 的 <math>\text{Ni}^{3+}</math> 的比例在 99 重量% 以上</li> <li>• 平均粒径 D 为 <math>5 \sim 100 \mu\text{m}</math></li> <li>• 粒度分布的 10% 在 <math>0.5D</math> 以上, 90% 在 <math>2D</math> 以下</li> <li>• SEM 中, 球状二次粒子的表面有凹凸, 一次粒子的长径为 <math>0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}</math>, 平均长径为 <math>0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}</math></li> </ul> |
| 日本专利第 3233352 号<br>JP-A-2000-195514 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• LiNi 系复合氧化物</li> <li>• <math>0.75 \leq \text{FWHM}(003)/\text{FWHM}(104) \leq 0.9</math> (FWHM 为使用了 CuK<math>\alpha</math> 线的粉末 X 射线衍射的半幅宽度)</li> <li>• <math>0.25 \leq I(104)/I(003) \leq 0.9</math> (I 为积分强度)</li> </ul>   |

如上所述, 关于构成正极活性物质的复合氧化物的粒子, 有关粒径、细孔、比表面积、一次粒子、二次粒子及其集合体等的记载文献都没有明示本发明所着重关注的一次粒子内的详细组织以及晶体结构。即, 没有关于构成正极活性物质的复合氧化物的一次粒子的组织以及晶体结构的详细研究。

因此, 本发明的目的在于, 通过控制镍和锰的组成使其固溶, 控制晶体结构及超晶格构造, 进一步同时控制一次粒子内的组织配列, 从而提供由高容量、速率特性及循环寿命良好的含锂复合氧化物形成的活性物质。

### 发明内容

本发明的正极活性物质的特征是, 由至少含有镍元素及锰元素的含锂复合氧化物形成, 包含具有双晶(twinning)部分的上述复合氧化物的一次粒子。

较好的是上述复合氧化物具有层状晶体结构, 氧配列为立方密装填充结构。

较好的是上述复合氧化物具有缺陷(defect)部分或变形(disorder)部分。

较好的是假定为  $R3m$  时上述复合氧化物包含  $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}]R30^\circ$  的超晶格配

03152298.X

说明书 第5/24页

列。

较好的是上述复合氧化物包含实质上相同比例的镍元素和锰元素。

较好的是假定为 R3m 而归属的 X 射线衍射峰中，上述复合氧化物的积分强度比满足  $(003)/(104) \leq 1.2$  的关系。

较好的是假定为 R3m 的阴极射线衍射中，上述复合氧化物的全部图谱中实质上具有额外的光点或色线。

较好的是上述一次粒子具有球形及长方形的平行六面体中的至少一种形状。

较好的是上述一次粒子具有  $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$  的粒径，还包含粒径为  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  的上述复合氧化物的二次粒子。

较好的是上述复合氧化物以式(1)：



表示，式中， $-0.05 < y < 0.05$ ，M 是除镍和锰以外的一种以上的元素， $-0.1 \leq x \leq 0.3$ ， $\delta = 0.5 \pm 0.1$ ， $\gamma = 0.5 \pm 0.1$ ，M 为钴时满足  $-0.1 \leq x \leq 0.5$ 。

较好的是 M 为氧化状态的 3 价。

较好的是 M 包含选自铝及钴的至少一种元素。

较好的是 M 为选自镁、钙、锶、锆、钇及镱的至少一种。

此外，本发明的非水电解质二次电池的特征是，具备以吸藏·释放锂的材料及/或金属锂为负极活性物质的负极、含有上述正极活性物质的正极和电解质。

#### 附图说明

图 1 为本发明的含锂复合氧化物  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的 TEM 照片。

图 2 为本发明的含锂复合氧化物  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的 TEM 照片。

图 3 为  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的典型的一次粒子的 TEM 照片。

图 4 为表示  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的一次粒子内的组织形态的 TEM 照片。

图 5 为表示  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的一次粒子内的组织粒形态的 TEM 照片。

图 6 为表示  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的氧配列的 TEM 照片。

图 7 为表示  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的氧配列的 TEM 照片。

图 8 为表示  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的晶格缺陷的 TEM 照片。

图 9 为表示  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  中包含的晶格变形的 TEM 照片。

图 10 为  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的阴极射线衍射照片。



03152298. X

说明书 第6/24页

图 11 是为了从 TEM 图像中找出在短波段处的超晶格的规律性而用傅立叶变换法解析图像的照片。

图 12 是为了从 TEM 图像中找出在短波段处的超晶格的规律性而用傅立叶变换法解析图像的照片。

图 13 是  $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的 X 射线衍射图谱。

图 14 表示图 13(a)及(b)的峰强度。

图 15 是  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的 X 射线衍射图谱。

图 16 是表示图 15 的 X 射线衍射图谱的密勒指数、d 值和强度比的测定值及计算值的表。

图 17 是对锂金属进行 4.3V 的充电(定电压定电流充电)时的  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的充放电曲线。

图 18 表示对应于充放电循环数的  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的放电容量。

图 19 是对锂金属进行 4.6V 的充电时的充放电曲线。

图 20 表示对应于充放电循环数的  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的放电容量。

图 21 为  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的在 4.6V 充电时的充放电曲线。

图 22 表示  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的在 4.6V 充电时的循环寿命。

图 23 是镍和锰的组成比偏离了 1:1 的材料的 X 射线衍射图谱。

图 24 为使用图 23 所示组成比的材料时的充放电曲线。

图 25 为根据  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的烧结温度获得的 X 射线衍射图谱。

图 26 为根据  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的烧结温度获得的充放电曲线。

图 27 为实施例制作的圆筒型电池的部分截面的主视图。

符号说明：1 为电池外壳，2 为封口板，3 为绝缘垫，4 为极板群，5 为正极导线，6 为负极导线，7 为绝缘环。

### 具体实施方式

本发明的正极活性物质的特征是，由至少含有镍元素及锰元素的含锂复合氧化物形成，包含具有双晶部分的上述复合氧化物的一次粒子。这里所说的双晶部分是指晶粒组织(grain)及区域(domain)的界面。

本发明的特征是，上述复合氧化物具有层状晶体结构，氧的配列为立方密装填充的结构，上述复合氧化物具有缺陷部分或变形部分。在本说明书中，有时也把正极活性物质简单地称为材料。

本发明者对含有镍及锰元素的一系列含锂复合氧化物进行了认真研究和积

极开发,找到了作为非电解质二次电池的正极活性物质的良好性能。以这些现有技术为基础,通过对组成及晶体结构的控制和对粒子形态的控制,使上述复合氧化物显现出更好的性能,从而完成了本发明。

在组成方面,以同时含有镍元素和锰元素为前提,重要的是其比例为1:1(同比例)。此外,这些元素在氧化物中相互间实行电子干涉,显现出超晶格的状态。这些结晶内的镍元素和锰元素以纳米级均匀分散是非常重要的。从晶体结构的观点出发,具有层状结构,氧的配列具有ABCABC式重叠的立方密装填充结构。虽然是层状结构,但是以R3m被归属的X射线衍射图的积分强度比满足 $(003)/(104) \leq 1.2$ 。

关于形态,更深入了一步,通过控制一次粒子内的晶粒及到晶粒边界为止的良好形态,得到更好的活性物质。

进一步,本发明者发现通过使不同元素处于固溶状态,可以得到各种各样的附加功能。例如,掺和铝元素可提高晶粒的耐热性,能稍稍提升电位以及使充放电曲线的形状平缓。掺和钴元素可改良极化特性。掺和镁元素可提高上述晶粒的电子传导性。此外,通过改变上述不同元素的种类,可以使高温下上述晶粒表面与电解液之间反应所产生的气体量减少或增加。

以下,作为第3元素以钴、铝、镁为代表进行了记录,所以能容易地推测其附加的其他功能。

#### (1)本发明的活性物质的粒子形态及晶体结构

以下,以 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 及 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 为代表对本发明进行说明。

图1及图2是本发明的含锂复合氧化物的TEM(透过型电子显微镜: transmission electron microscope)照片。图1是 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 的TEM照片,图2是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的TEM照片。从照片中可知,各复合氧化物的一次粒子的粒径是100nm~500nm及200nm~1000nm。照片虽然只拍了有代表性的部分,但是观察后可知几乎其他所有部分的粒径都在此范围内。因此,可以认为粉末实际由100nm~2000nm的一次粒子组成。

接着,说明一次粒子内的晶粒组织。图3是 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 的典型的一次粒子的TEM照片。如照片所示,本发明的复合氧化物的粒子有球状(a)或长方形的平行六面体形状(b)。此外,图4是显示 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 的一次粒子内的晶粒形态的TEM照片。从此照片可以看出,粒子内存在着双晶部分。所说的双晶部分是指晶粒组织及区域的界面。

如上所述,由于形成本发明的正极活性物质的复合氧化物,①一次粒子的

大部分是球状或长方形的平行六面体形状，②一次粒子内存在双晶部分，所以能够显现出良好的效果。

目前所使用的  $\text{LiCoO}_2$  等具有层状结构正极活性物质通过锂离子的插入和脱离进行充放电反应而获得，可以认为锂离子沿与层面垂直的方向、即 c 轴方向进出。因此，可以认为在做成六角柱状粒子形态的此类材料中，锂离子并不是从粒子的整体而是仅仅从层面的垂直方向进出的。另外，以往对此类材料的粒子内的晶粒方向的研究很不详细，现有技术文献中也无任何记载。

本发明的正极活性物质虽然具有同样的层状结构，但满足上述①或②最好是两者皆满足，所以锂离子可从粒子的所有方向进出。这样，能大幅度地减少与锂离子的物质移动有关的极化电阻，其结果是能得到具有良好速率特性的活性物质。

图 5 是显示  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的一次粒子内的组织形态的 TEM 照片。明确了与  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  有同样的粒子形态(a)，并确认了许多双晶部分(b)。

另外，图 6 是显示  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的氧配列的 TEM 照片，图 6 的方框内的白色部分是氧，由此知道氧沿层方向进行 ABCABC 式的立方密装填充。图 7 是显示  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的氧配列的 TEM 照片，氧同样沿层方向进行 ABCABC 式的立方密装填充。

图 8 的(a)和(b)是显示  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的晶格缺陷的 TEM 照片，(b)是(a)的扩大图，从图 8(b)可以看出，右上区域与左下区域内的组织是相同的，在箭头所示部分可以观察到晶格缺陷。另外，图 9 是显示  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  中包含的晶格变形的 TEM 照片。

为了得到本发明的良好活性物质，这些缺陷及变形是很重要的。含有这些缺陷及变形的活性物质伴随着充放电晶格会反复膨胀、收缩。由于这种膨胀和收缩而产生的应力是破坏晶格使循环寿命降低的原因之一。本发明中的缺陷及变形能缓和由于晶格的膨胀、收缩而产生的应力，其结果是能延长循环寿命。

下面，对本发明的正极活性物质中的超晶格配列进行说明。图 10 是  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的阴极射线衍射照片。尽管图 10 显示的是阴极射线衍射的一部分，假定 R3m 的几乎所有的电子衍射图形中都能观察到额外的光点(a)或色线(b)。这与假定 C2/m 的  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  的阴极射线衍射图形中观测到的现象非常相似。此外，我们认为这些额外的光点或色线的强度会随着粒子的不同而不同，进一步地说是随着上述双晶部分、缺陷或变形的程度的不同而不同。

我们认为这些额外的光点是由 $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}]R30^\circ$ 的超晶格配列引起的。图 11 及图 12 显示的是为了从 TEM 图像中找出在短波段处的超晶格的规律性而用傅立叶变换法解析图像的照片。图 11 及图 12 的(a)是原来显示的 TEM 照片, 图 11 及图 12 的(b)是变换后的 TEM 照片。图 11 及图 12(b)的像是图 11 及图 12(a)的像经过一次傅立叶变换除去基本光点得到了只剩下额外的光点的图像后再次进行傅立叶变换得到的图像的照片。因此, 在图 11 及图 12(b)的图像中反映出的影像是在短波段处, 仅仅显示出超晶格配列的规律性。从图 11 及图 12(b)中可明确观察到显示周期性的图像。

为了得到上述的粒子形态及晶体结构, 镍元素和锰元素的含有比例为 1:1 是很重要的。具有代表性的例子是  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  及  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , 相对于  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的钴的添加量同样倾向于满足  $0 \leq \text{Co}/(\text{Ni}+\text{Mn}) \leq 2$  的范围。较好的是满足  $\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Mn}) \leq 1$  的范围。更好的是满足式(2):



所示的范围, 式中,  $0 \leq x \leq 1$ , 这样上述特征能明显地显现出来。

图 13(b)显示的是  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的 X 射线衍射图。注意精确测定假定为六方晶型的密勒指数时(104)与(003)的特征峰的积分强度, 用各数值计算积分强度比得到(003)/(104)=0.847。然而, 图 13(a)中为了进行比较, 也显示了为  $\text{LiNiO}_2$  时的[(003)/(104)=1.34]。在具有一般的层结构的  $\text{LiCoO}_2$  及  $\text{LiNiO}_2$  的 X 射线衍射图谱中, (003)面的峰强度最强, 因此, (003)/(104)的值常常为 1 以上的值。

积分强度并不是以峰高度表示的, 而是以峰面积来表示。图 13(b)中显示的 X 射线衍射图谱中, (104)面的积分强度最高, 根据以往的知识可以这样判断, 具有上述峰的材料中含有在锂部位嵌入了过渡金属元素的岩盐型结构, 此种材料是容量小、极化大的不良活性物质。

对应于此, 本发明的  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的 X 射线衍射图谱中, 显示了(003)/(104)的数值在 1 以下, 这也就意味着本发明的正极活性物质的组成与以往的材料相似, 也可以说是完全不同的材料。并且, 图 14 中显示了图 13(a)及(b)的峰强度。

图 15 是显示  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的 X 射线衍射的图谱。我们观察到由于添加了钴元素, 从而使层结构得到了加强, 显示出了(003)/(104)=1.15 这样的 1 以上的数值。另外, 图 16 显示了假定为  $R3m$  的密勒指数、根据测定或计算得到的 d 值和强度比。

此外, 本发明者在以前此类一系列材料中通过理论计算(用第一理论计算)

及 X 射线吸收微细结构测定(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)的解析结果发现, 将镍元素控制为 2 价、锰元素控制为 4 价、钴元素控制为 3 价是很重要的。并确认本发明的活性物质的解析结果也与此是吻合。

### (2) 本发明的正极活性物质的电化学特性

现在, 作为锂二次电池中的正极活性物质而被最广泛地应用的  $\text{LiCoO}_2$ , 对应于锂金属以 4.3V 充电, 具有 140~145mAh/g 的电容量。当实际使用在负极为碳材料的电池中时, 发挥出来的利用率几乎也与此数值相同。因此, 在此电位范围内, 如果不能有望确保同等以上的容量的话, 则  $\text{LiCoO}_2$  将成为不具优势的材料。

通过制作硬币型电池对具备上述(1)中已说明了的粒子形态及晶体结构的本发明的正极活性物质的电化学特性进行评价。硬币型电池按照以下顺序制得。将正极活性物质、作为导电材料的乙炔黑以及作为粘接剂的聚偏二氟乙烯树脂[以下称为(PVDF)]按 80:10:10 的重量比混合, 得到片状成形物。接着, 将此成形物制成圆盘状, 在 80°C 的真空中干燥 15 小时, 得到正极。另外, 将已成形为片状的金属锂制成圆盘状负极, 用聚乙烯微多孔薄膜作为隔层, 电解液是将 1 摩尔的  $\text{LiPF}_6$  溶解在 EC(碳酸亚乙酯)与 EMC(碳酸乙基甲酯)以 1:3(体积比)的比例混合的溶剂中而得到的。接着, 用常规方法将这些材料制成 2016 尺寸(直径为 20mm、厚度为 1.6mm)的硬币型电池。

图 17 显示的是对金属锂进行 4.3V 充电(定电压定电流充电)时  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的充放电曲线。另外, 图 18 显示的是对应于充放电循环数的  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的放电容量。从图 18 可知能够得到 150mAh/g 的充放电容量, 且, 能够得到 4V 级的放电电压。进一步地, 考虑  $\text{LiCoO}_2$  及  $\text{LiNiO}_2$  等的晶体结构的安定性及与电解液的反应性, 进行了原以为实际上不可能的 4.6V 为止的充电。图 19 显示的是在进行 4.6V 为止的充电时的充放电曲线。另外, 图 20 显示的是对应于充放电循环数的放电容量。从图 20 可知能够得到 195mAh/g 的充放电容量, 且循环寿命也极其良好。

同样, 图 21 及图 22 各自显示的是  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的在 4.6V 充电时的充放电曲线及循环寿命。从图中可知能够得到约 200mAh/g 的充放电容量, 且循环寿命也极其良好。

由此可知, 本发明能够提供比现有材料具有更高容量且循环寿命更好的活性物质。

### (3) 本发明的正极活性物质的制造方法

接着,对本发明的正极活性物质的具体制造方法进行说明。这里,尽管说明的是有代表性的制造方法,但如上所述,由于在本发明中粒子形态非常重要,所以只要能够实现上述粒子形态,制造方法并不局限于以下所述方法。

本发明的正极活性物质的制造方法包括将含有2种以上的过渡金属盐的水溶液或不同过渡金属盐的2种以上的水溶液与碱溶液同时投入反应槽,在还原剂共存或通入惰性气体的情况下使之共沉淀,得到作为前体的氢氧化物的步骤1;在 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ 下干燥上述前体得到干燥的前体的步骤2;对上述前体和锂化合物的混合物进行烧结及冷却得到含有锂的过渡金属氧化物的步骤3。

首先,说明一下进行共沉法的步骤1,共沉法就是在水溶液中以利用中和反应为主、使多种元素同时沉淀得到复合氢氧化物的方法。以镍、锰、钴为例,锰是很容易被氧化的,即使是水溶液中存在的微量的溶存氧也能使之充分氧化,使锰3价离子混合在其中,结果导致原子水平的固溶不完全。此步骤的重点在于,同样结构的层状氢氧化物中镍、锰及钴不分离而共存,生成二氢氧化物或三氢氧化物。以前,为了抑制此类现象的发生,使用向水溶液中鼓入作为惰性气体的氮气或氩气以除去溶存氧或预先在水溶液中添加肼等还原剂等方法,这对于本发明也是非常重要的。

本发明中作为含过渡金属盐的水溶液用的是硫酸盐。由于硝酸盐在镍离子的存在下能氧化锰,所以不宜使用。本发明者将1.2摩尔/升 $\text{NiSO}_4$ 水溶液与 $\text{MnSO}_4$ 水溶液、 $\text{CoSO}_4$ 水溶液的混合液,4.8摩尔/升的 $\text{NaOH}$ 水溶液以及4.8摩尔/升的 $\text{NH}_3$ 溶液以0.5毫升/分的速度同时供给反应槽。更进一步地,如本发明的正极活性物质的组成那样,在镍元素和锰元素的比例为1:1的情况下,组成比也以1:1为好。

为了进行比较,图23显示的是镍元素和锰元素的组成比偏离了1:1的材料X射线衍射图谱,图23(a)是 $\text{Ni}:\text{Mn}=1.02:0.98$ 的情况,图23(b)是 $\text{Ni}:\text{Mn}=1.005:0.995$ 的情况。另外,图24显示的是使用这些材料时的充放电曲线,从图24得知,与 $\text{Ni}:\text{Mn}=1.02:0.98$ 相比较, $\text{Ni}:\text{Mn}=1.005:0.995$ 的初期容量及循环寿命较好。此时,X射线衍射图谱完全可以说几乎同样地良好而不能被区别。以往,仅仅通过组成及X射线衍射图谱来讨论材料的成与不成,现在知道仅仅用这些进行材料的评价是充分的。在加入了钴元素的情况下也是以 $\text{Ni}:\text{Mn}$ 严格按1:1为好。

接着,对步骤1中得到的氢氧化物前体进行加热烧结及干燥,得到干燥的前体,由于通过过热使所含水脱水,此脱水过程大致完了后重量就固定了,

因此加热温度以 300~500℃为好。超过 500℃的话, 由于前体的结晶性过分上升, 所以与锂的反应性降低, 不好。另外, 由于加热时间对干燥的粉末状前体的充填量等有影响, 从使脱水完成考虑, 以 1~10 小时为宜。

接着, 在步骤 3 中将上述干燥的前体与锂化合物混合, 烧结得到的混合物。此时, 作为锂化合物以使用碳酸锂及/或氢氧化锂为好, 其中更好的是使用氢氧化锂。使用碳酸锂时, 尽管能够得到由含有单相锂的复合氧化物制成的目的正极活性物质, 但是, 从控制粒子形状及结晶性等方面考虑, 用氢氧化锂更好。镍锰钴的氢氧化物或氧化物和氢氧化锂采用干法进行充分混合。

此时, 氢氧化锂与镍、锰及钴的复合氧化物只要按照希望得到的正极活性物质的组成混合即可, 以 Li、Ni、Mn 及 Co 的原子比满足  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1$  进行混合更佳。但是, 为了对物性进行控制, 也可以增加或减少上述原子比。如, 烧结温度较高时或希望烧结后的一次粒子大一些以提高晶体的安定性时, 可以略微多混合些锂, 增减量以 3%左右为好。

上述干燥前体与锂化合物的混合物的烧结氛围气为氧氛围气即可。因此, 在通常的大气氛围中即可。将由共沉得到的氢氧化物或氧化物与氢氧化锂进行干式混合, 使镍、锰及钴等理想元素同时进行氧化反应容易形成均一的复合氧化物, 因此最好在 900~1200℃进行烧结。

图 25 显示的是根据  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的烧结温度而出现的充放电情况。图 25(a) 为在 750℃烧结时的 X 射线衍射图谱, 图 25(b) 为在 1000℃烧结时的 X 射线衍射图谱。另外, 图 26(a) 为在 750℃烧结时的充放电曲线、图 26(b) 为在 1000℃烧结时的充放电曲线。从图 25 及图 26 可以看出, 在 1000℃烧结时电容量和循环寿命较理想。烧结时间为达到设定温度后的 1~10 小时。

本发明的正极活性物质制造方法中, 在烧结和冷却时进行以往所没有的控制, 作为基本方法, 本发明实行的是快速加热及快速冷却。较好的是以 7℃/分以上的升温速度急速加热及以 5℃/分以上的冷却速度急速冷却。由此得到的一次粒子内的组成能象上述那样进行控制。另外考虑到进行急冷时氧会损失, 最好于 700~750℃再次在空气中加热处理 1~5 小时。

综上所述, 为了合成本发明的材料, 以以往的共沉法为基础, 进行①通过除去溶存氧、除去硝酸根离子或加入还原剂彻底防止锰离子的氧化; ②提高镍及锰元素的 1:1 的比例的精度; ③烧结步骤中的急速加热及急速冷却。

此外, 本发明中的正极活性物质虽然实质上含有镍、锰及钴等过渡金属元素, 但能够容易地预测到向上述正极活性物质构成的晶粒中添加新的异种元



03152298. X

说明书 第13/24页

素(添加元素或掺和剂)能得到附加价值。

因此, 本发明的正极活性物质中还可含有其他新的异种元素, 特别是因为构成上述正极活性物质的含锂过渡金属氧化物得到的正极活性物质的晶粒是粒状的, 所以可使其表面近旁实质上含有上述添加元素。因这些添加元素而产生了附加功能正极活性物质全部包含在本发明中。

上述异种元素包括铝、镁、钙、锶、锆、钇及镱等。通过掺和铝可略增加正极活性物质的电位, 同时, 提高其热稳定性。在此情况下, 将前述步骤1及步骤2得到的前体与氢氧化锂混合并烧结, 这时同时混入适量的作为铝源的氢氧化铝等, 因此铝并不是整体均匀地被掺和到共晶氧化物粒子的内部, 而仅仅是表面近旁掺和的铝的浓度较高。

这一点能通过晶粒的特性 X 射线分析而得到确认。因此, 通过掺和可使构成正极活性物质的晶粒基材保持过渡金属元素的晶体构造的效果, 由于仅仅改变了晶粒表面的状态, 所以能够附加上述效果。

然而, 因为随着铝等添加量的增加晶体结构的效果会减弱, 在表面多少有使之不匀的效果。锶、锆、钇、钙及镱等可提高耐热性。另外, 添加了镁后能使正极活性物质的电子传导性提高1~2位数。同样也是将氢氧化镁与上述前体及氢氧化锂混合烧结即可, 烧结也是采用上述方法。将以上得到的正极活性物质用于电池的话, 能够得到由于电子导电性极高而使导电剂量减少和提高容量的效果。这些异种元素的添加量最好在上述3种过渡元素金属元素合计量的0.05~20原子%的范围内。不足0.05原子%时, 不能得到充分的效果; 超过20原子%时, 将产生容量降低的不良结果。

#### (4)非水电解质二次电池

以下介绍用本发明的正极活性物质制作非水电解质(锂)二次电池时可使用的其他组成材料。

为制作本发明的正极而采用的正极合剂中的导电剂只要是在由其构成的电池中不引起化学反应的电传导材料即可, 对其无特别的限定。例如, 天然石墨(鳞片状石墨)及人造石墨等石墨类; 乙炔黑、ケッチェン碳黑、槽法碳黑、炉法碳黑、灯碳黑、热解碳黑等碳黑类; 碳纤维及金属纤维等导电纤维类; 氟化碳、铜、镍、铝、银等金属粉末类; 氧化锌、钛酸钾等导电性晶须类; 氧化钛等导电金属氧化物以及聚亚苯基衍生物等有机导电性材料等。它们可各自单独使用, 也可以在不损本发明效果的前提下任意混合使用。其中以人造石墨、乙炔黑、镍粉为最佳。对导电剂的添加量无特别限定, 以1~50重量%



为宜,最好是1~30重量%。如果是碳、石墨的话,以2~15重量%为好。

本发明的正极合剂中的粘接剂是分解温度为300℃以上的聚合物。例如,聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE树脂)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-全氟代甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物等。它们可以各自单独使用,也可以在不损害本发明效果的前提下任意混合使用。

其中,以聚偏二氟乙烯(PVDF)及聚四氟乙烯(PTFE)为最好。

作为正极的集电体,只要是在构成的电池中不引发化学反应的电子导体即可,对其无特别的限定。作为集电体的构成材料,除不锈钢、镍、铝、钛、各种合金及碳等之外,还可以采用在铝或不锈钢的表面用石墨、镍、钛或银进行过处理的复合体等。

其中以铝和铝合金为佳,这些材料的表面可以预先氧化。另外,可通过表面处理使集电体表面凹凸不平。至于形状,可以是电池领域中的各种形状,例如,箔、膜、片、网状、冲孔体、板条体、多孔体、发泡体、纤维群及非织造布等。对厚度没有特别的限定,较好为1~500 μm。

本发明所用的负极材料包括锂、锂合金、合金、金属互化物、碳、有机化合物、无机化合物、金属络合物以及有机高分子化合物等能吸藏·释放锂离子的化合物。它们可以各自单独使用,也可以在不损害本发明效果的前提下任意混合使用。

锂合金包括Li-Al系合金、Li-Al-Mn系合金、Li-Al-Mg系合金、Li-Al-Sn系合金、Li-Al-In系合金、Li-Al-Cd系合金、Li-Al-Te系合金、Li-Ga系合金、Li-Cd系合金、Li-In系合金、Li-Pb系合金、Li-Bi系合金以及Li-Mg系合金。此时,锂的含量以10重量%以上为佳。

作为合金、金属互化物,包括过渡金属与硅的化合物及过渡金属与锡的化合物等也行,其中特别好的是镍和硅的化合物。

碳材料包括焦炭、热分解碳类、天然石墨、人造石墨、中间相碳微粒、石墨化中间相小球体、气相成长碳、玻璃状碳、碳纤维(聚丙烯腈系、沥青系、纤维素系、气相成长碳系)、无定形碳及有机物的烧结碳等。它们可以各自单

03152298.X

说明书 第15/24页

独使用，也可以在不损害本发明效果的前提下任意混合使用。其中，以石墨化中间相小球体、天然石墨、人造石墨等石墨材料为好。

碳材料中除含碳以外还可含有 O、B、P、N、S、SiC 及  $B_4C$  等的异种化合物。含量以 0~10 重量%为好。

无机化合物包括锡化合物及硅化合物等。无机氧化物包括钛氧化物、钨氧化物、钼氧化物、铌氧化物、钒氧化物及铁氧化物等。

另外，无机硫属化合物包括硫化铁、硫化钼及硫化钛等。

有机高分子化合物包括聚噻吩和聚乙炔等，氮化物包括钴氮化物、铜氮化物、镍氮化物、铁氮化物和锰氮化物等。

这些负极材料也可组合使用，例如，可考虑将碳与合金进行组合或将碳与无机化合物进行组合等。

本发明所用的碳材料的平均粒径以  $0.1\sim60\mu m$  为好，较好的是  $0.5\sim30\mu m$ 。比表面积以  $1\sim10m^2/g$  为好。另外，较好的是晶体结构上碳六角平面的间距( $d_{002}$ )为  $3.35\sim3.40\text{\AA}$ 、c 轴方向的微晶大小(LC)在  $100\text{\AA}$  以上的石墨。

在本发明中，由于正极活性物质中含锂，所以可以采用不含锂的负极材料(碳等)。另外较理想的是，使不含锂的负极材料中含有少量(相对于 100 重量份的负极材料为 0.01~10 重量份)的锂，这样，即使正极中锂的一部分与电解质等反应而失活，也可以从上述负极材料中加入的锂得到补充。

如上所述，为使负极材料中含有锂，理想的方法是在压镀了负极材料的集电体上涂布经过加热熔融的锂金属使负极材料中含浸锂，或者预先在电极群中通过压镀等手段贴附金属锂，在电解液中通过电化学作用使锂掺入负极材料中。

负极合剂中的导电剂与正极合剂中的导电剂相同，只要是在构成的电池中不引发化学反应的电子传导性材料即可，对其无特别限定。另外，在负极材料中使用碳材料的情况下，因碳材料本身具有导电性，所以，不加入导电剂也可以。

作为负极材料中的粘接剂，可以是热塑性树脂也可以是热固性树脂，较好的粘接剂是分解温度在  $300^\circ\text{C}$  以上的聚合物。例如，聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、苯乙烯-丁二烯橡胶、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE 树脂)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯

03152298. X

说明书 第16/24页

—四氟乙烯共聚物、乙烯—氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、偏二氟乙烯—六氟丙烯—四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯—全氟代甲基乙烯基醚—四氟乙烯共聚物等。其中较好的是苯乙烯—丁二烯橡胶和聚偏二氟乙烯。最好的是苯乙烯—丁二烯橡胶。

作为负极的集电体，只要是在构成的电池中不引发化学反应的电子导体即可，对其无特别限定。作为集电体的构成材料，除不锈钢、镍、铜、钛及碳等之外，还可以采用在铜或不锈钢的表面用石墨、镍、钛或银进行过处理的材料和 Al—Cd 合金等。其中特别好的是铜和铜合金。将这些材料的表面进行氧化也行。另外，通过表面处理在集电体表面形成凹凸也无妨。

其形状与上述正极相同，包括箔、膜、片、网状、冲孔状、板条体、多孔体、发泡体、纤维群及非织造布等。对厚度没有特别的限定，较好的是 1~500  $\mu\text{m}$ 。

在电极合剂中除导电剂、粘接剂之外，还可以使用填充剂、分散剂、离子导电剂、增压剂及其他各种添加剂。填充剂只要在构成的电池中不引发化学反应的纤维状材料，对其无特别限定。通常采用的是聚丙烯、聚乙烯等烯烃类聚合物，玻璃和碳等纤维。对填充剂的添加量无特别限定，以 0~30 重量%为好。

本发明的正极或负极中除含有正极活性物质或负极材料的合剂层以外，也可以含有以改良集电体与合剂层的密合性、导电性、循环特性及充放电效率为目的而导入的底涂层，以及以对合剂层进行机械保护及化学保护为目的而导入的保护层等。此底涂层及保护层中可含有粘接剂、导电剂粒子和不具备导电性的粒子等。

隔层可采用能够使较大离子透过、具备规定的机械强度的绝缘性微多孔薄膜。另外，以在 80℃ 以上将孔闭塞时具有提高阻抗的性能为好。从耐有机溶剂性及疏水性方面而言，可采用以聚丙烯、聚乙烯等或单独或组合的烯烃类聚合物或玻璃纤维等制成的薄片及非织造布等

隔层的孔径以不透过从电极片上脱离的活性物质、粘接剂及导电剂等为宜，例如，0.1~1  $\mu\text{m}$ 。隔层的厚度一般为 10~300  $\mu\text{m}$ 。另外，由于空孔率是由电子和离子的透过性及相应的材料和膜压所决定的，一般以 30~80%为好。此外，如采用玻璃或金属氧化物薄膜等阻燃材料和不燃材料的话，可提高电池的安定性。

本发明中的非水电解液由溶剂和溶解在该溶剂中的锂盐组成。理想的溶剂

是单种或多种混合起来的酯。其中以环状碳酸酯、环状羧酸酯、非环状碳酸酯、脂肪族羧酸酯为好。最好是含有环状碳酸酯和非环状碳酸酯的混合溶剂、含有环状羧酸酯的混合溶剂、含有环状羧酸酯和环状碳酸酯的混合溶剂。

上述溶剂的具体例子及本发明所使用的其他溶剂的例子如下所述。

用于非水溶剂的酯包括碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)及碳酸亚乙烯酯(VC)等环状碳酸酯；碳酸二甲基酯(DMC)、碳酸二乙基酯(DEC)、碳酸乙基甲基酯(EMC)及碳酸二丙基酯(DPC)等非环状碳酸酯；甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、丙酸甲酯(MP)及丙酸乙酯(MA)等脂肪族羧酸酯； $\gamma$ -丁内酯(GBL)等环状羧酸酯等。

环状碳酸酯以 EC、PC、VC 等为最好，环状羧酸酯以 GBL 等为最好，非环状碳酸酯以 DMC、DEC、EMC 等为最好。另外，必要时也可含有脂肪族羧酸酯。脂肪族羧酸酯一般占溶剂总量的 30% 以下，更好的是占 20% 以下。

此外，本发明中的电解液溶剂除含有 80% 以上的上述酯以外，也可含有公知的非质子性有机溶剂。

溶解于上述溶剂中的锂盐包括  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂、氯代甲硼烷锂、四苯基硼酸锂、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$  等酰亚胺类。它们可在所使用的电解液等中单独使用，也可在不损害本发明效果的前提下任意地组合使用。其中最好含有  $\text{LiPF}_6$ 。

本发明中特别理想的非水电解液为至少含有碳酸亚乙酯和碳酸乙基甲基酯以及锂盐  $\text{LiPF}_6$  的电解液。此外，以 GBL 作为主溶剂的电解液也很好，这时最好添加一定百分比的 VC 等添加剂，作为锂盐使用  $\text{LiPF}_6$  以外的  $\text{LiBF}_4$  与  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  的混合盐。

对上述电解液在电池内的用量无特别的限定，根据正极活性物质和负极材料的量及电池尺寸决定必要用量即可。此外，对锂盐在非水溶剂中的溶解量无特别的限定，以 0.2~2 摩尔/升为好，特别好的是 0.5~1.5 摩尔/升。

此电解液通常被浸渍或填充入多孔性聚合物、玻璃滤片、非织造布等制得的隔层中。另外，为使电解液具有不燃性，可使电解液中含有四氯化碳、三氟化氯乙烯之类的含卤溶剂。为使电解液能在高温下保存，可使电解液中含二氧化碳气体。

此外，除液体电解质外，也可以采用以下的固体电解质。固体电解质可分

为无机固体电解质和有机固体电解质。无机固体电解质中，锂的氮化物、卤化物、含氧盐等常被使用，其中较好的是  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{—LiI—LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{—}(1-x)\text{Li}_4\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{—Li}_2\text{S—SiS}_2$ 、硫化磷化合物等。

有机固体电解质包括聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚磷腈、聚氮丙啶、聚乙烯硫醚、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯等或它们的衍生物、混合物、复合体等聚合物材料。

另外，也可以使用有机固体电解质中含有上述非水电解液的凝胶电解质。上述有机固体电解质包括聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚磷腈、聚氮丙啶、聚乙烯硫醚、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯等或它们的衍生物、混合物、复合体等高分子基材。特别好的是偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物或聚偏二氟乙烯和聚氧乙烯的混合物。

电池形状可为硬币型、钮扣型、薄板型、圆筒型、扁平型、四方型中的任何一种。当电池的形状是硬币型或钮扣型时，多数是将正极活性物质或负极材料的合剂压缩成圆片状而使用的。圆片的厚度和直径由电池的大小所决定。

另外，当电池的形状为薄板型、圆筒型、四方型时，多数是将正极活性物质或负极材料的合剂涂布在集电体上，经过干燥和压缩后使用。涂布可用常规方法。例如，双面涂胶辊筒法、直接辊筒法、刀片法、刮刀法、挤压法、帘式涂法、凹版印刷法、垫圈法、浇铸法、浸泡法及压实法等。其中以刀片法、刮刀法、挤压法为佳。

涂布以  $0.1\sim 100\text{m/分}$  的速度进行为好。此时，考虑合剂的溶液物性和干燥性选定涂布方法，这样能够得到良好的涂层表面状态。在集电体上涂布合剂时，既可单面进行也可双面同时进行。另外，涂层设在集电体的两面为好，或者其中的一面涂层由含合剂层的多层构成。合剂层除含有正极活性物质或负极材料那样可吸藏释放锂离子的物质外，还可含有粘接剂和导电材料等。除合剂层以外，也可设置不含活性物质的保护层、在集电体上设置的底涂层、在合剂层之间设置的中间层等。这些不含活性物质的层中可含有导电性粒子、绝缘性粒子和粘接剂。

另外，涂布方法可采用连续法、间断法或带状涂布法。涂层的厚度、长度及宽度由电池的大小决定。单面涂层由于干燥后呈压缩状态，其厚度以  $1\sim 2000\mu\text{m}$  为好。

合剂的圆片或薄片的干燥或脱水法可采用常规方法。特别理想的是单独或组合使用热风、真空、红外线、远红外线、阴极射线及低湿度风。

理想的温度范围是  $80\sim 350^{\circ}\text{C}$ ，特别好的是  $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。电池整体的含水量以在 2000ppm 以下为好，正极合剂、负极合剂及电解质各自的含水量以在 500ppm 以下可满足循环性为好。

薄片的冲压可采用常规方法，其中以金属模具冲压法或压延机冲压法为好，对冲压压力无特别限定，以  $0.2\sim 3\text{t}/\text{cm}^2$  为好，压延机冲压法的压延速度以  $0.1\sim 50\text{m}/\text{分}$  为好。

理想的冲压温度是室温 $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ；正极薄片与负极薄片的宽度比以  $0.9\sim 1.1$  为好，较好的是  $0.95\sim 1.0$ 。正极活性物质与负极材料的含量比因化合物种类及合剂配方的不同而不同，因而无法限定。但从容量、循环性及安全性的观点出发，可以设定最适值。

本发明中的电极卷绕体不一定是标准的圆筒型，也可以是截面为椭圆形的长圆筒型或长方形等的棱柱形。

这里，图 27 显示的是后述的实施例中制作的圆筒型电池的部分截面的主视图。将隔层介于正极板及负极板之间以重复涡卷状的方式卷绕成的极板群 4 装入电池外壳 1 内。然后，从正极板引出的正极导线 5 与封口板 2 连接、从负极板引出的负极导线 6 与电池外壳 1 的底部连接。电池外壳、导线板可以用耐有机电解性的具有电子传导性的金属或合金制成。例如，铁、镍、钛、铬、钼、铜、铝等金属或其合金。其中，电池外壳以不锈钢板、加工后的铝—锰合金板为好，正极导线用铝、负极导线用镍为最好。另外，为了使电池外壳轻量化，可以使用各种工程塑料以及其与金属并用的材料。

在极板群 4 的上下部设置各种绝缘环 7。然后注入电解液，用封口板密封电池外壳。此时，可在封口板上设置安全阀。除安全阀之外，也可设置以往公知的各种安全元件。例如，可以用保险丝、双金属及 PTC 元件作为过电流防止元件。另外，除安全阀以外，作为电池外壳的内压升高的解决方法，可以利用在电池外壳上刻入切痕的方法、防垫圈龟裂法、防封口板龟裂法或与导线板切断的方法。此外，可在充电器中设置防止过充电和过放电的保护电路，或者使之独立连接。

另外，为了防止过充电，可以采用通过电池内部的电压上升而切断电流的方法。此时，可在合剂中或电解质中含有使内压上升的化合物。例如， $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  及  $\text{MgCO}_3$  等碳酸盐等。螺帽、电池外壳、薄板、导线板的焊接方法可采用公知方法(例如，直流或交流的电焊接；激光焊接或超声波焊接等)。此外，封口用密封剂可以使用沥青等公知化合物或混

03152298. X

说明书 第20/24页

合物。

以下，以实施例为代表说明本发明，但是本发明并不限于此。

#### 《实施例 1 及比较例 1~2》

制作图 27 中显示的圆筒型电池。

首先，按照以下步骤制作正极板。在本发明的正极活性物质粉末 85 重量份中混合作为导电剂的碳粉 10 重量份和作为粘接剂的聚偏二氟乙烯树脂 5 重量份。然后使其分散在脱水的 N-甲基吡咯烷酮中得到浆料，将该浆料涂布在铝箔制正极集电体上，经过干燥、压延后，切割成规定大小得到正极板。

负极板以碳材料作为主要材料，将其与苯乙烯-丁二烯橡胶类粘接剂按重量比 100:5 的比例混合，将此混合物涂在铜箔的两面，经过干燥、压延后切割成规定小得到负极板。

隔层使用聚乙烯制微多孔薄膜。另外，有机电解液使用的是将 1.5 摩尔/升的  $\text{LiPF}_6$  溶解于体积比为 1:1 的碳酸亚乙酯与碳酸乙基甲酯的混合溶剂中而形成的溶液。制得的电池的直径为 18mm、高度为 650mm。

作为正极活性物质，本发明使用的是  $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.97}]\text{O}_2$  (实施例 1—1) 或  $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.97}]\text{O}_2$  (实施例 1—2)。在这些材料中，通过前述的 TEM 像及阴极射线衍射，已确认具有表示双晶部分及超晶格配列的信号。

另外，为了进行比较，不采用本发明的正极活性物质的制造方法，而是将氢氧化锂、氢氧化镍及羟基氢氧化锰的粉末按照与实施例 1 同样的组成比进行混合，烧结后的步骤完全按照本发明的方法进行。按照与实施例 1 同样的步骤用此材料制得圆筒型电池(比较例 1)。在这些材料中，通过前述的 TEM 像及阴极射线衍射不能确认表示双晶部分及超晶格配列的信号。

为了进一步比较，以  $\text{LiCoO}_2$  作正极活性物质用同样的方法制得圆筒型电池(比较例 2)。

另外，不进行急冷步骤，在 1000℃ 烧结后，通过 48 小时的分阶段慢冷至室温得到  $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.97}]\text{O}_2$  (实施例 1—3) 以及  $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.97}]\text{O}_2$  (实施例 1—4)。按照与实施例 1 同样的方法用此活性物质制得圆筒型电池并进行评价。

#### [评价]

评价上述例子中的电池的电容容量、速率特性及循环寿命。

##### ① 电容容量

电池在 100mA 的额定电流下充电至 4.2V 后，在 100mA 的额定电流下放

电至 2.0V，如此进行充放电。此充放电步骤经过数次循环后，在电池容量几乎一定时确认容量。

容量通过以下方式确认。首先，充电是最大电流为 1A 的 4.2V 的额定电压充电。充电在电流值达到 50mA 时終了。放电是 300mA 的额定电流放电，放电至 2.5V。此时得到的放电容量作为电池的容量。表 4 显示的容量值是以比较例 2 的以往使用  $\text{LiCoO}_2$  时的容量为 100 时的比例。充放电在 25℃ 时进行。

#### ① 速率特性

测定在 1000mA 的额定电流下放电至 2.5V 时的容量，算出(1000mA 放电时的容量)/(300mA 放电时的容量)的比例(%), 求得速率特性值。因此，该值越大电池的速率特性越好。

#### ② 循环寿命

以此充放电为一个循环进行 500 次循环试验。由于实施例 1、比较例 1 及 2 的电池容量不同，因此表 4 所示为以循环寿命试验前确认的各电池容量为 100 时，500 次循环后的电池容量的比例。该值是表示循环劣化率的数字。数值越大循环寿命越好。

表 4

| 实施例<br>编号 | 组成   | 容量<br>量 | 速率<br>特性 | 25℃<br>循环 | 备注    |
|-----------|--|---------|----------|-----------|-------|
| 1-1       | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.97}] \text{O}_2$                | 107     | 93       | 81        | 急热・急冷 |
| 1-2       | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.97}] \text{O}_2$ | 111     | 95       | 80        | 急热・急冷 |
| 1-3       | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.97}] \text{O}_2$                | 104     | 88       | 72        | 不急冷   |
| 1-4       | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.97}] \text{O}_2$ | 105     | 89       | 70        | 不急冷   |
| 比较例 1     | $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{MnOOH}$ 的合成物   | 92      | 72       | 52        | —     |
| 比较例 2     | $\text{LiCoO}_2$   | 100     | 85       | 63        | —     |

从表 4 的结果可以看出，采用了本发明的正极活性物质的电池，其电容量、速率特性和循环寿命都较好。与实施例 3 及 4 的电池比较后明确了通过急冷，实施例 1 及 2 的电池的所有特性都得到了改善。根据以上结果可知，通过本发明的正极活性物质在锂二次电池中的应用，可以提供比以往主要采用  $\text{LiCoO}_2$  的电池性能更好的电池。

#### 《实施例 2：材料的安定性》

由于充电 Li 一旦从  $\text{LiNiO}_2$  中脱离后， $\text{LiNiO}_2$  会变得非常不安定，在比较低的低温下因氧失去而被还原成  $\text{NiO}$ 。这在用作电池的正极活性物质时是致命



03152298. X

说明书 第22/24页

的,可以预料到将会发生由于氧而导致电池的热失控,即导致电池着火和破裂。

针对这种不良情况,本发明者提议使用镍:锰以1:1、镍:锰:钴以1:1:1的比例固溶的氧化物,这样可改善上述不良情况的发生。同时进一步提供了使用在 $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.97}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.97}]\text{O}_2$ 中掺和了铝的正极活性物质的电池。

通过在本发明的具有精密控制的粒子形态的复合氧化物的表面近旁掺和铝等,可提高电池的耐热性。根据TEM和阴极射线衍射也可确认掺和了铝等材料的粒子形态具有上述本发明的特征。相对于镍和锰的总量,作为添加元素的铝、钙、锶、锆、钇及镱的添加量为5原子%。

使用这些材料制作图27所示的电池,进行4.8V为止的过充电后,分解电池取出正极合剂,对此正极合剂直接进行DSC(差示扫描热量计)测定,此时最低温度下观测到的放热峰(1st峰)如表5所示。同样评价实施例1及2的电池。

表 5

| 实施例编号 | 基材  | 添加元素 | DSC测定结果 |
|-------|---|------|---------|
| 1-1   | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.97}]\text{O}_2$                | —    | 200     |
| 1-2   | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.97}]\text{O}_2$ | —    | 190     |
| 2-1   | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.97}]\text{O}_2$                | Al   | 215     |
| 2-2   | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.97}]\text{O}_2$                | Ca   | 207     |
| 2-3   | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.97}]\text{O}_2$                | St   | 210     |
| 2-4   | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.97}]\text{O}_2$                | Zr   | 212     |
| 2-5   | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.97}]\text{O}_2$                | Y    | 210     |
| 2-6   | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.97}]\text{O}_2$ | Yb   | 208     |
| 2-7   | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.97}]\text{O}_2$ | Al   | 205     |
| 2-8   | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.97}]\text{O}_2$ | Ca   | 200     |
| 2-9   | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.97}]\text{O}_2$ | St   | 201     |
| 2-10  | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.97}]\text{O}_2$ | Zr   | 203     |
| 2-11  | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.97}]\text{O}_2$ | Y    | 202     |
| 2-12  | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.97}]\text{O}_2$ | Yb   | 201     |
| 比较例 2 | $\text{LiCoO}_2$  | —    | 118     |

从表5可看出,不管在哪种情况下较之 $\text{LiCoO}_2$ ,放热温度都有所上升。这一点可以这样考虑,在 $\text{LiCoO}_2$ 的情况下,由于过充电 $\text{LiCoO}_2$ 的晶格全体膨胀,因此造成晶体结构不安定,容易释放氧。由于此状态能使温度上升,所以就能观测到因氧元素的放出而引起的放热反应。另一方面,尽管本发明的实施例的材料并不明确,但是可以认为与材料表面的有机物(电解液)的氧化还

03152298.X

说明书 第23/24页

原反应被抑制, 并且抑制了由于晶格膨胀而导致氧的释放等综合因素的结果。在添加了铝等元素的情况下, 更加强了此效果, 温度大幅上升, 正极活性物质的热稳定性得到飞跃性的提高。添加量为过渡金属元素总量的 0.05~20 原子%为宜。不足 0.05 原子%得不到充分的效果, 超过 20 原子%则容量降低。

### 《实施例 3: 材料的电子传导性》

由于在本发明的  $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.97}]\text{O}_2$  中掺和异种元素能显现附加功能。因此, 提出了通过添加镁元素使电子传导性得到飞跃性提高的建议。明确了对于精密控制了粒子形态的材料, 即使在其表面近旁掺和镁元素, 也能提高电子传导性。

由于能减少添加在正极板中的导电剂量, 因此能在这部分尽可能多地充填活性物质, 其结果是能提高容量。

本实施例中, 在 93 重量份的正极活性物质中混合 3 重量份的碳粉与 4 重量份作为粘接剂的聚偏二氟乙烯树脂, 测定由此得到的极板的电子传导性。测定极板截面方向的电阻值, 并换算成单位截面积的电子导电率。表 6 显示的测定结果是以使用了  $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.97}]\text{O}_2$  的极板的电子传导率为 100 时的比例。用添加了镁的正极活性物质进行含有各种添加量的导电剂的极板的电子传导率的测定。镁的添加量为 2 原子%。

表 6

| 实施例             |   | 导电剂的添加量(重量%) | 电子传导率(比例) |
|-----------------|---|--------------|-----------|
| 1-1             | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.97}]\text{O}_2$                | 3            | 100       |
| 1-2             | $\text{Li}[\text{Li}_{0.03}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Co}_{1/2})_{0.97}]\text{O}_2$ | 3            | 101       |
| 3-1<br>(基材 1-1) | 添加 2 原子%的镁  | 1            | 98        |
|                 | 添加 2 原子%的镁  | 2            | 100       |
|                 | 添加 2 原子%的镁  | 3            | 103       |
| 3-2<br>(基材 1-2) | 添加 2 原子%的镁  | 1            | 99        |
|                 | 添加 2 原子%的镁  | 2            | 101       |
|                 | 添加 2 原子%的镁  | 3            | 104       |
| 比较例 2           | $\text{LiCoO}_2$  | 1            | 84        |
|                 | $\text{LiCoO}_2$  | 3            | 98        |

从表 6 得知, 在掺和了镁的情况下, 添加了 2 重量%的导电剂的极板与以往添加 3 重量%导电剂的极板具有相同的电子传导性。此外, 在添加量方面, 显示了与添加铝时大致相同的趋势, 如果添加量增加, 则没有被掺和的镁元素将被当作杂质检出, 因此以 0.05~10 原子%为好。

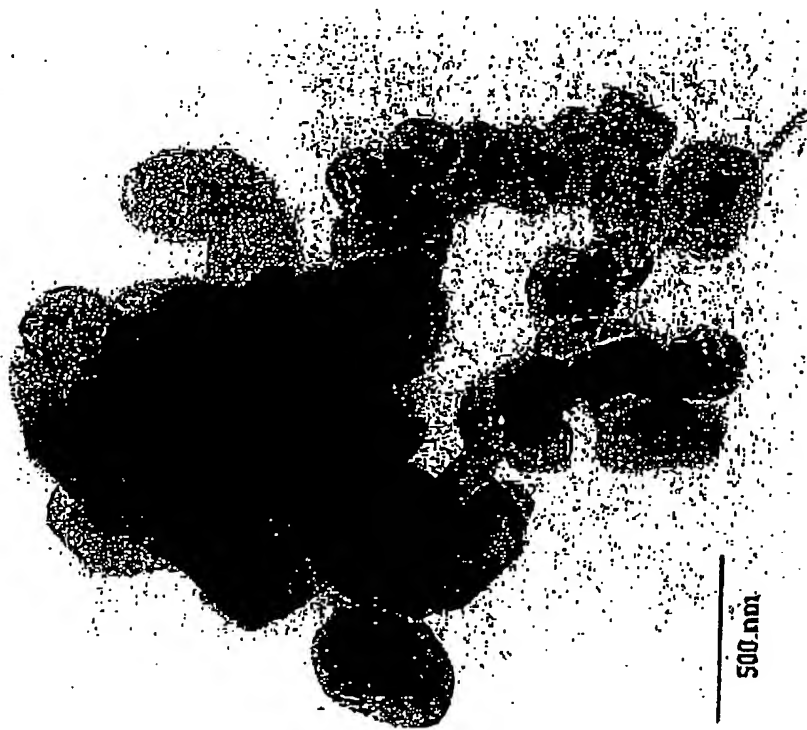
尽管在实施例 中为了评价正极的性能使用了碳材料作为负极的活性物质，但并不限于此，合金、锂金属、其他电位较低的氧化物、氮化物也可被采用。另外，实施例中的电解液尽管使用的是将 1.5 摩尔/升的  $\text{LiPF}_6$  溶解于体积比为 1:1 的碳酸亚乙酯与碳酸乙基甲基酯的混合溶剂中而形成的溶液。但并不限于此，也可采用有机或无机固体电解质等。

本发明可以将廉价的镍锰复合氧化物作为正极活性物质进行有效的利用，并能够提供高容量下的速率特性、循环寿命良好的非水电解质二次电池。

03152298.X

# 说明书附图

第1/27页



1

100

03152298.X

说明书附图 第2/27页



2

图

03152298.X

说明书附图 第3/27页



图 3(b)

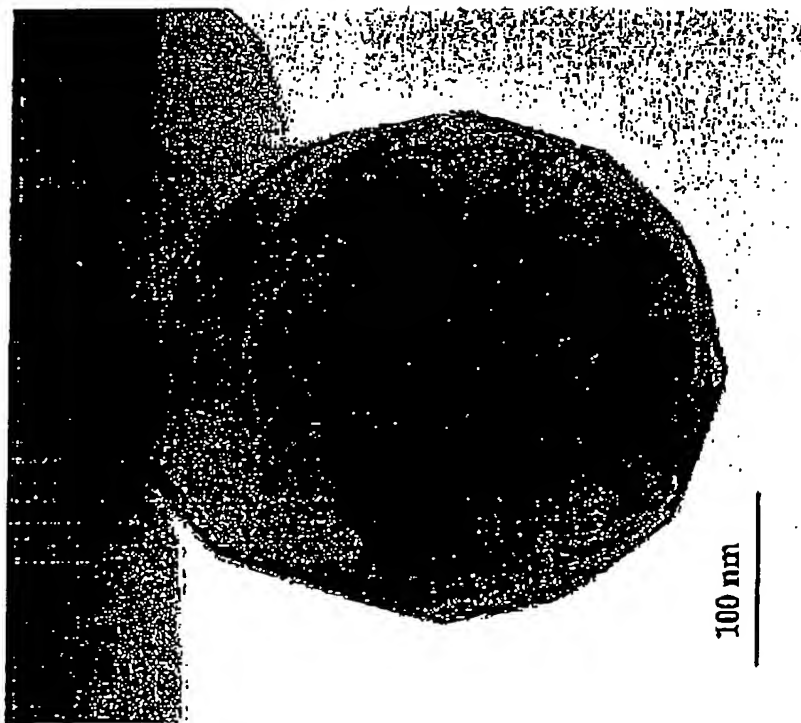
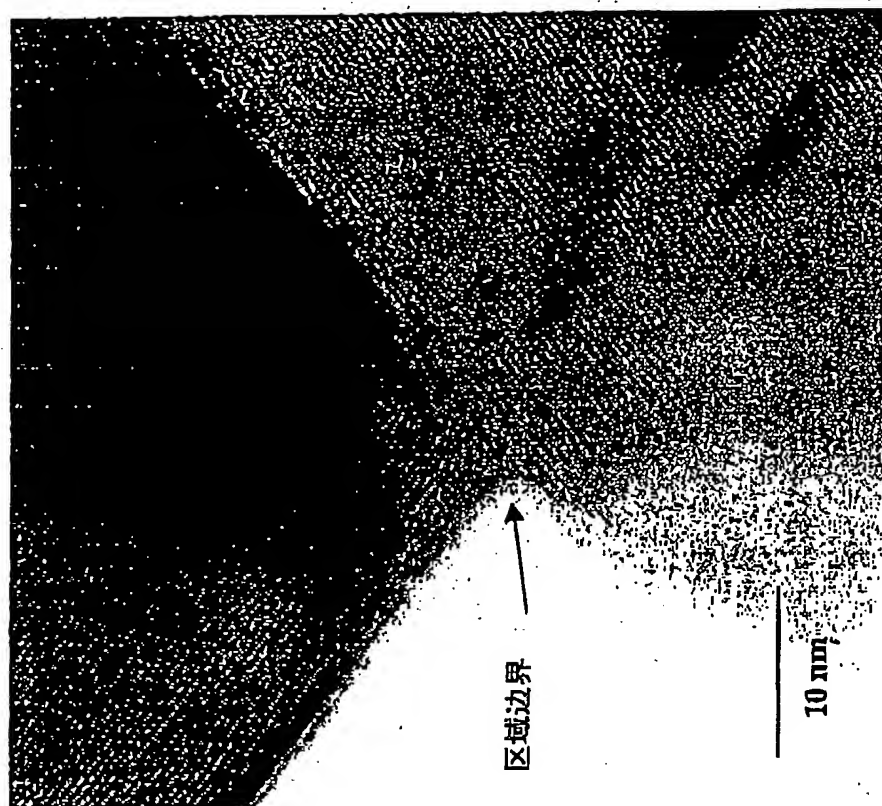


图 3(a)

03152298.X

说明书附图 第4/27页



4  
图

03152298.X

说明书附图 第5/27页

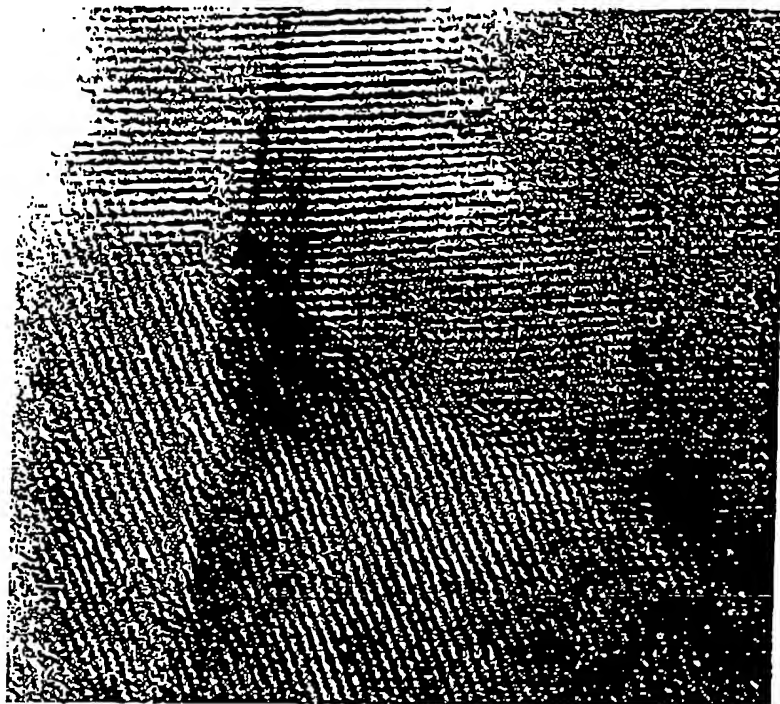


图 5(b)

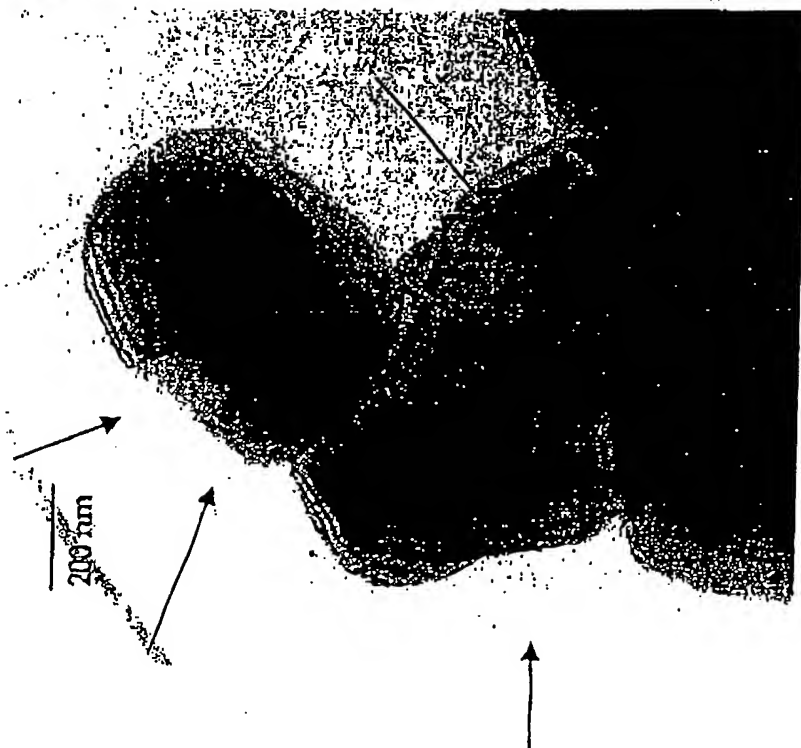
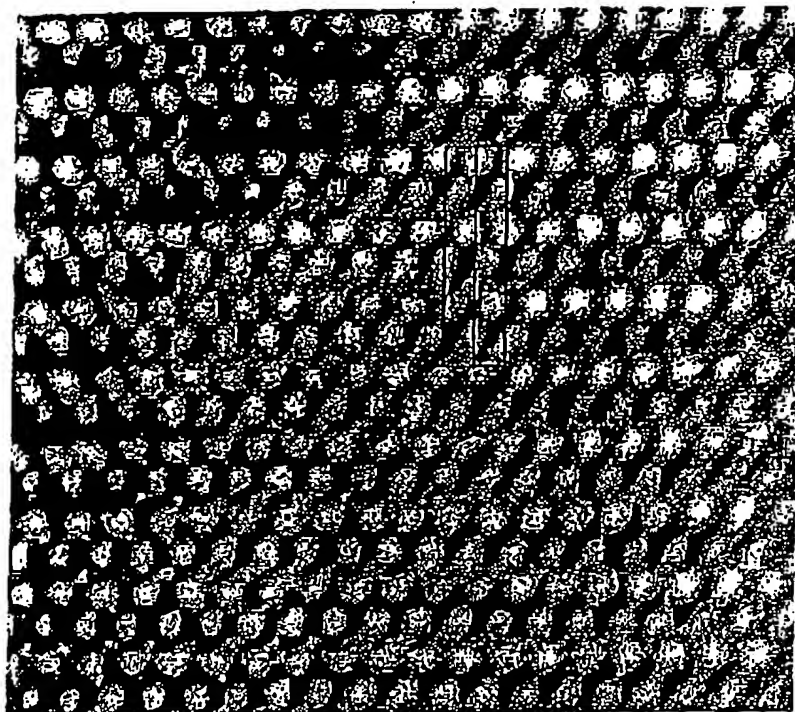


图 5(a)



03152298.X

说明书附图 第6/27页

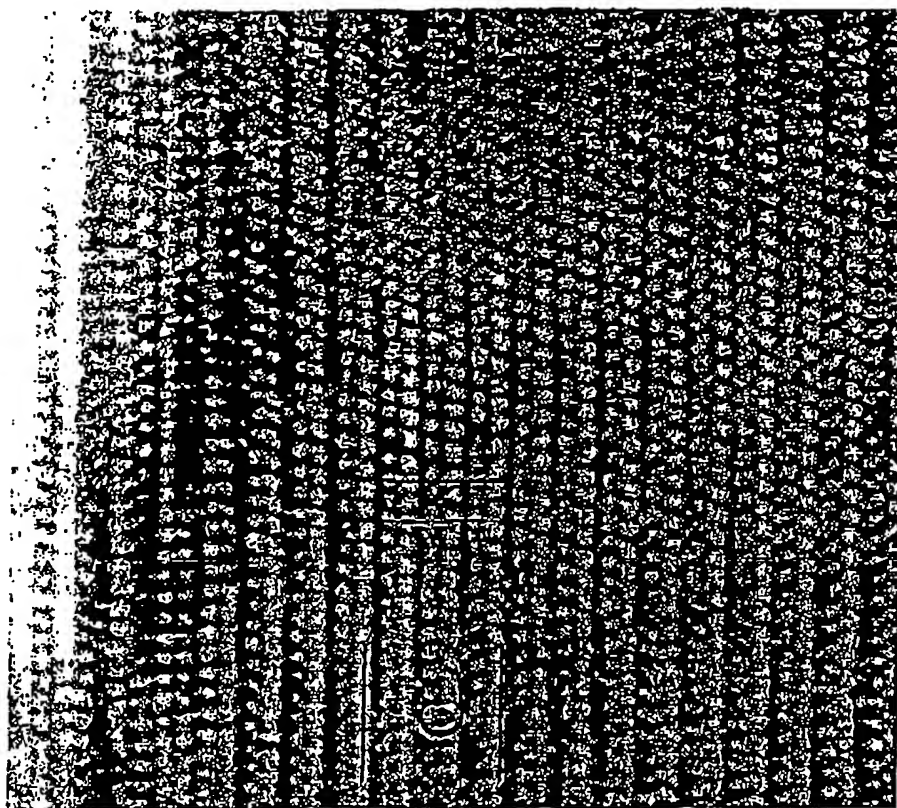


图

6

03152298.X

说明书附图 第7/27页

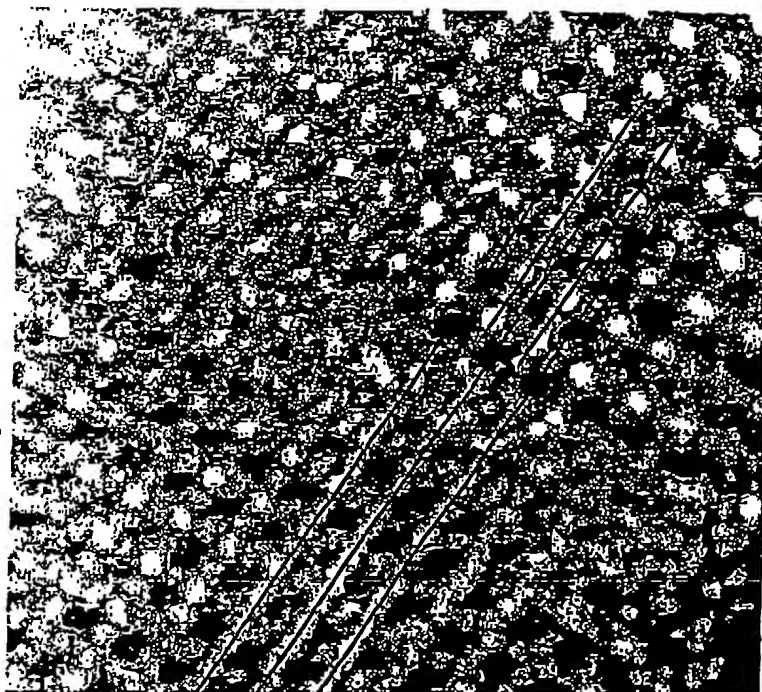
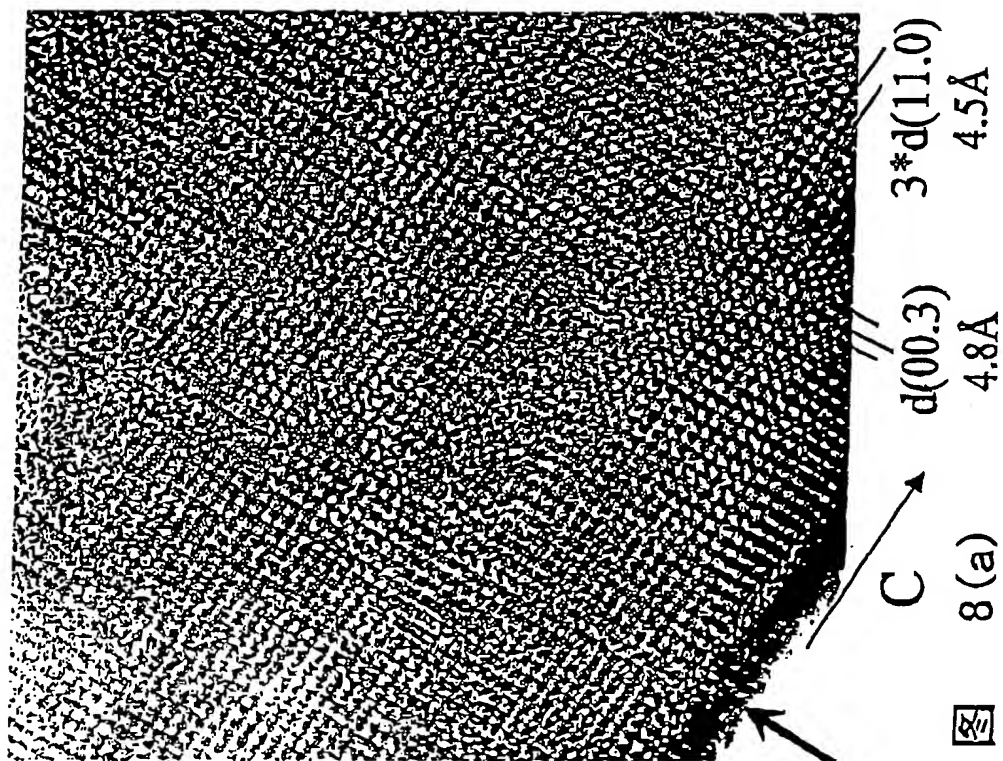


7



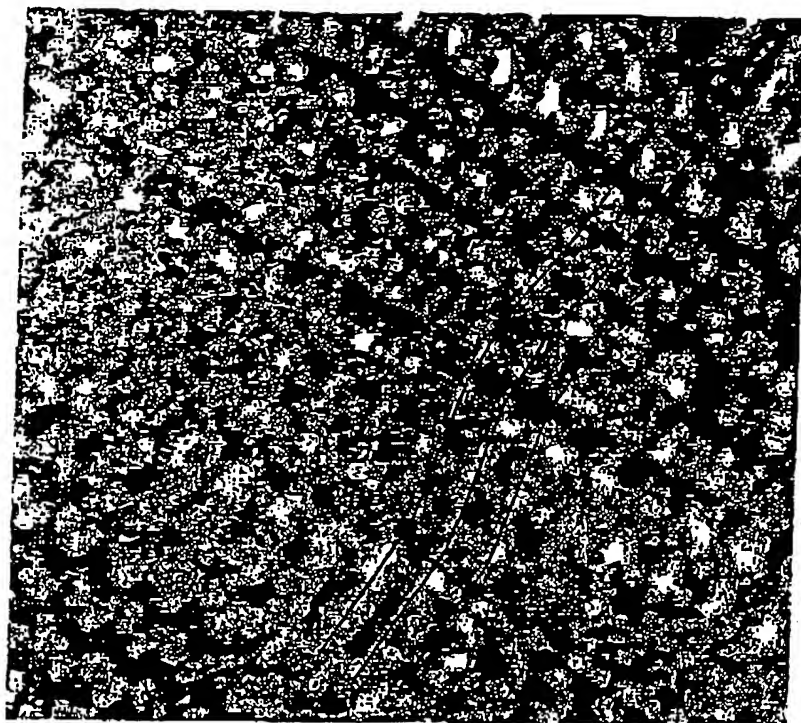
03152298. X

说明书附图 第8/27页



03152298. X

说明书附图 第9/27页



9



03152298.X

说明书附图 第10/27页

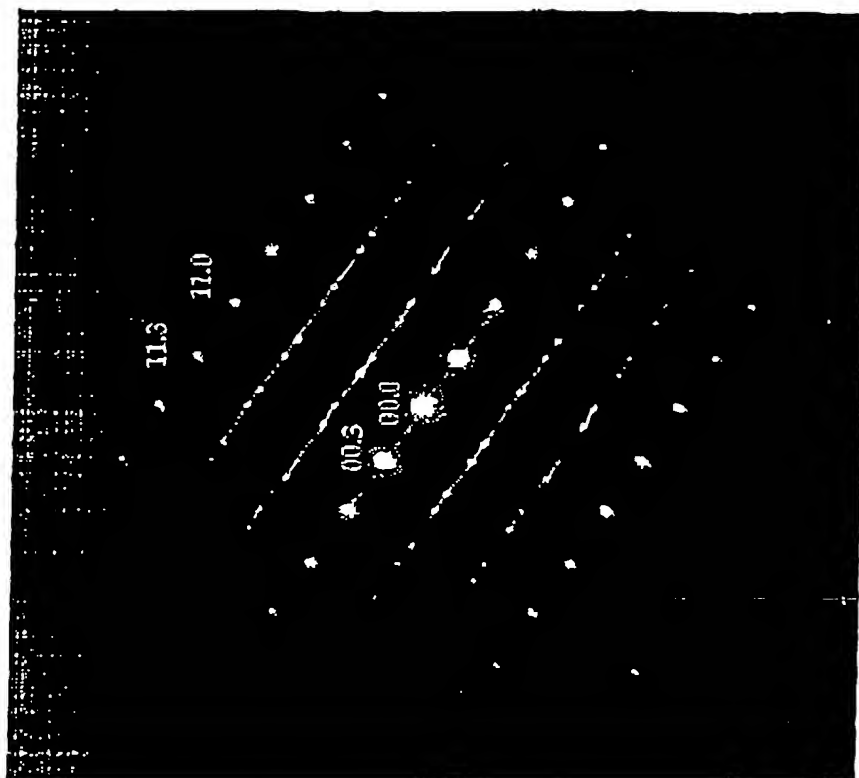


图 10(b)

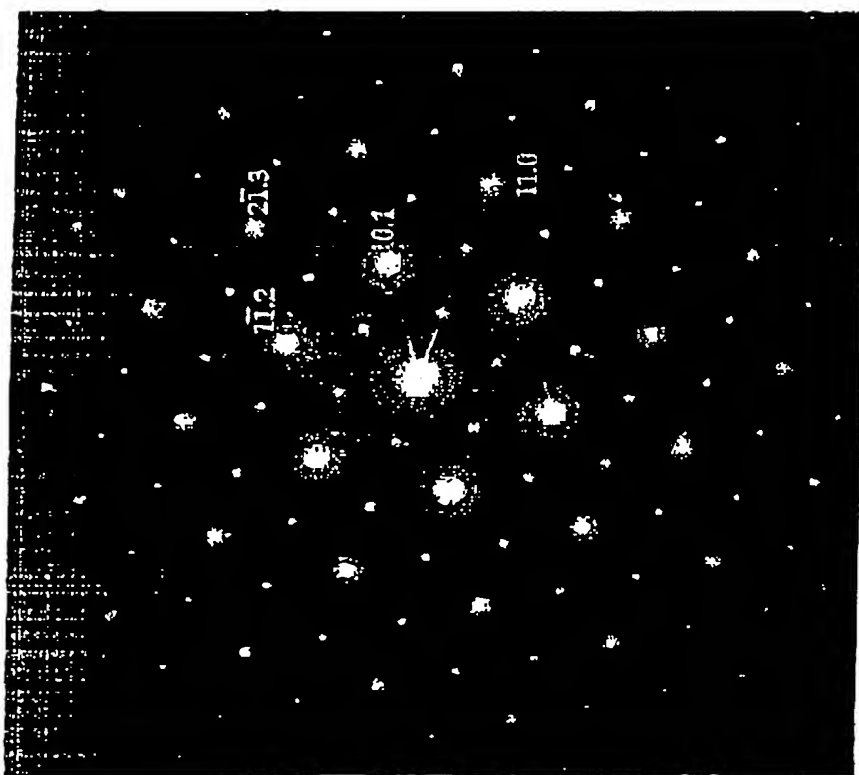


图 10(a)

03152298.X

说明书附图 第11/27页

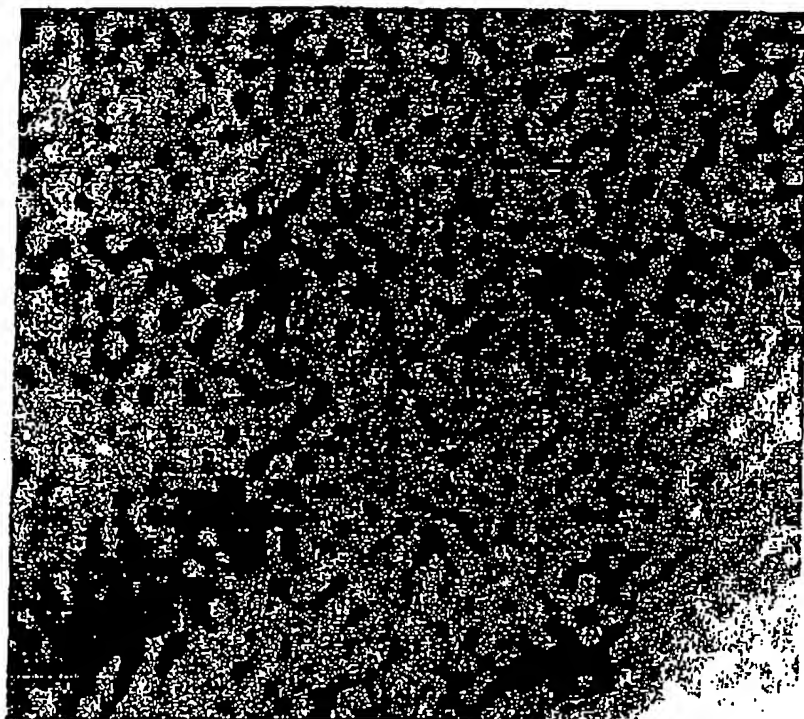


图 11(b)

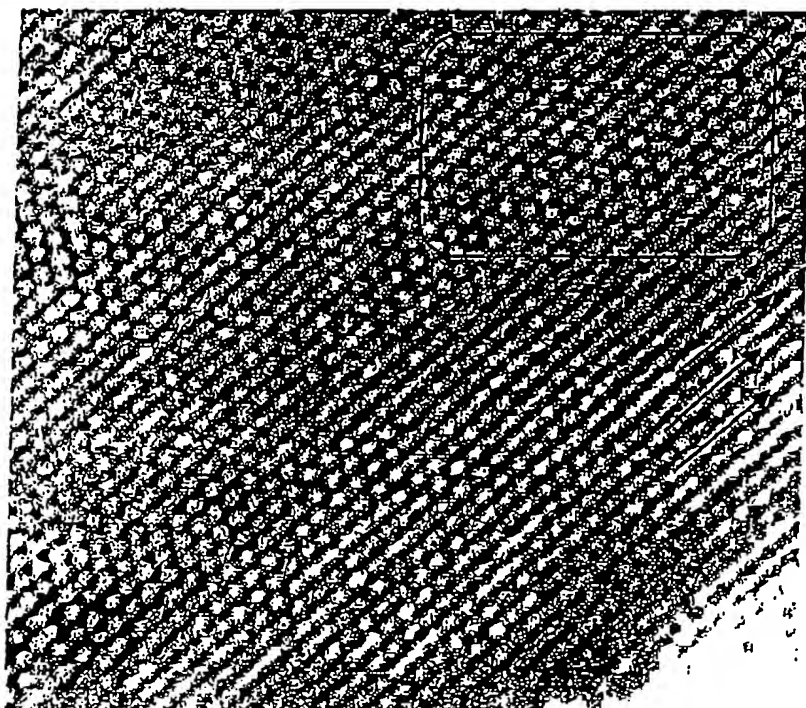
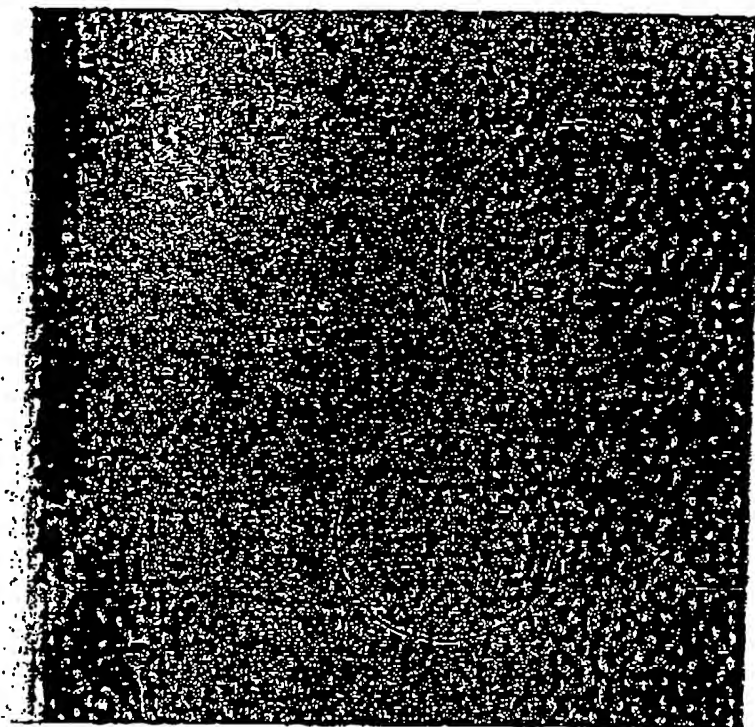


图 11(a)

03152298.X

说明书附图 第12/27页



规律性区域

图 12(b)

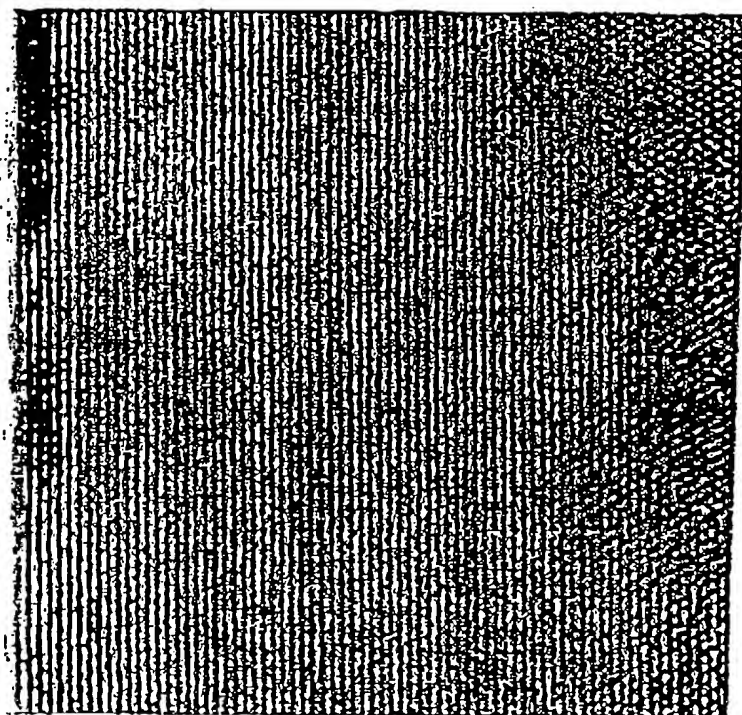


图 12(a)

03152298.X

说明书附图 第13/27页

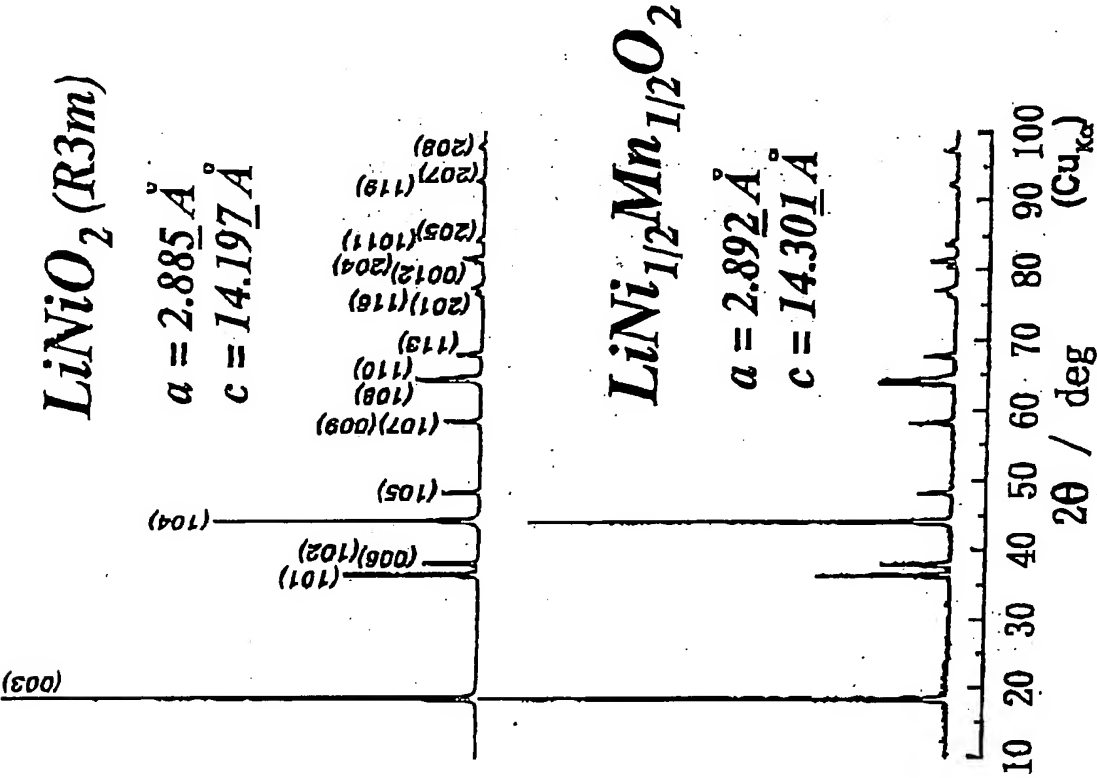


图 13(a)

图 13(b)



03162298. X

说明书附图 第14/27页

| No | (hkl)      | 积分强度      |                         |
|----|------------|-----------|-------------------------|
|    |            | $LiNiO_2$ | $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ |
| 1  | (003)      | 100       | 84.17                   |
| 2  | (101)      | 32.98     | 30.59                   |
| 3  | (006)      | 15.99     | 18.43                   |
| 4  | (102)      |           |                         |
| 5  | (104)      | 74.06     | 100                     |
| 6  | (105)      | 10.38     | 10.34                   |
| 7  | (107)(009) | 10.94     | 13.17                   |
| 8  | (108)      | 35.53     | 51.91                   |
| 9  | (110)      |           |                         |
| 10 | (113)      | 9.34      | 10.68                   |

图 14

03152298.X

说明书附图 第15/27页

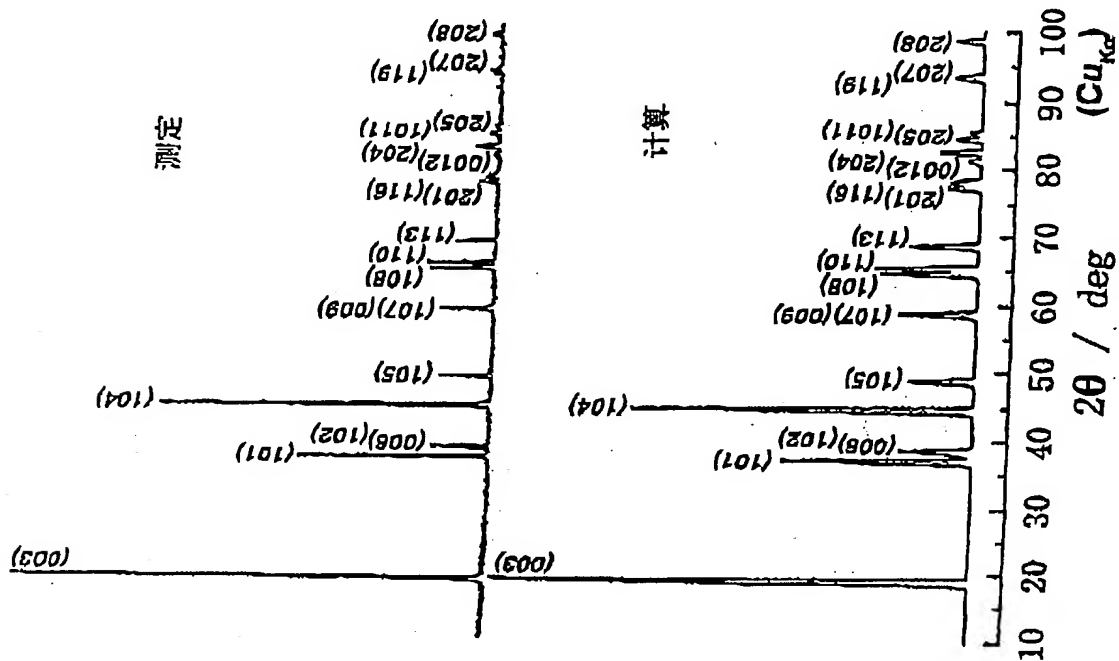


图 15(a)

图 15(b)

03152298.X

说明书附图 第18/27页

| No. | (h k l) | $d_{\text{ob}} / \text{\AA}$ | $d_{\text{cal}} / \text{\AA}$ | $I_{\text{ob}}$ | $I_{\text{cal}}$ |
|-----|---------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|
| 1   | (0 0 3) | 4.75                         | 4.75                          | 100.00          | 99.80            |
| 2   | (1 0 1) | 2.44                         | 2.44                          | 39.36           | 39.57            |
| 3   | (0 0 6) | 2.38                         | 2.37                          | 15.88           | 20.86            |
| 4   | (1 0 2) | 2.34                         | 2.34                          | 15.88           | 20.86            |
| 5   | (1 0 4) | 2.04                         | 2.03                          | 87.13           | 71.47            |
| 6   | (1 0 5) | 1.87                         | 1.87                          | 11.73           | 13.57            |
| 7   | (1 0 7) | 1.58                         | 1.58                          | 14.43           | 17.53            |
| 8   | (0 0 9) | 1.57                         | 1.57                          | 14.43           | 17.53            |
| 9   | (1 0 8) | 1.45                         | 1.45                          | 39.19           | 41.16            |
| 10  | (1 1 0) | 1.43                         | 1.43                          | 39.19           | 41.16            |
| 11  | (1 1 3) | 1.37                         | 1.37                          | 13.26           | 14.26            |
| 12  | (2 0 4) | 1.17                         | 1.17                          | 8.82            | 8.66             |
| 13  | (2 0 8) | 1.02                         | 1.02                          | 5.69            | 6.03             |

图 16

03152298.X

说明书附图 第17/27页

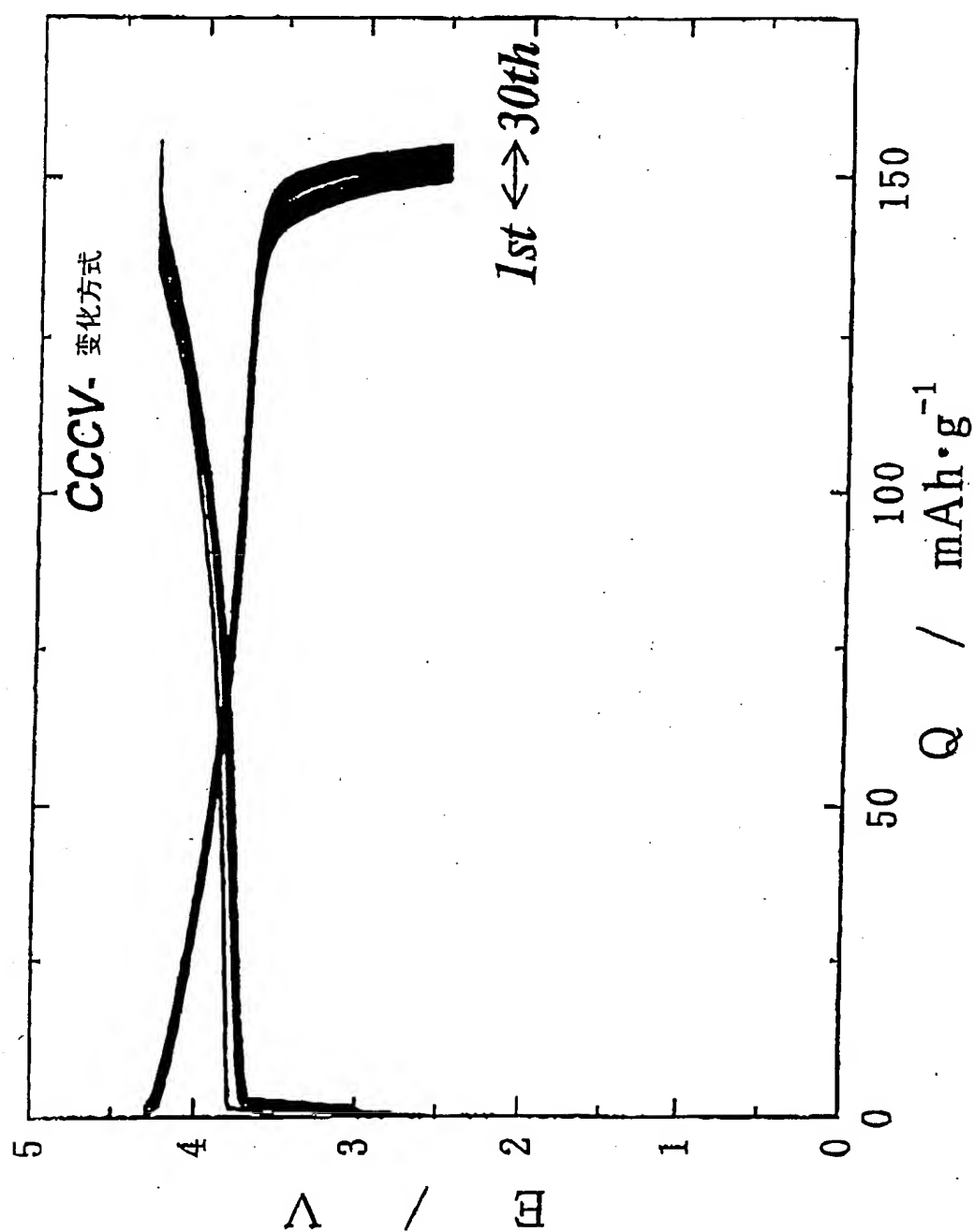


图 17

03152298.X

说明书附图 第18/27页

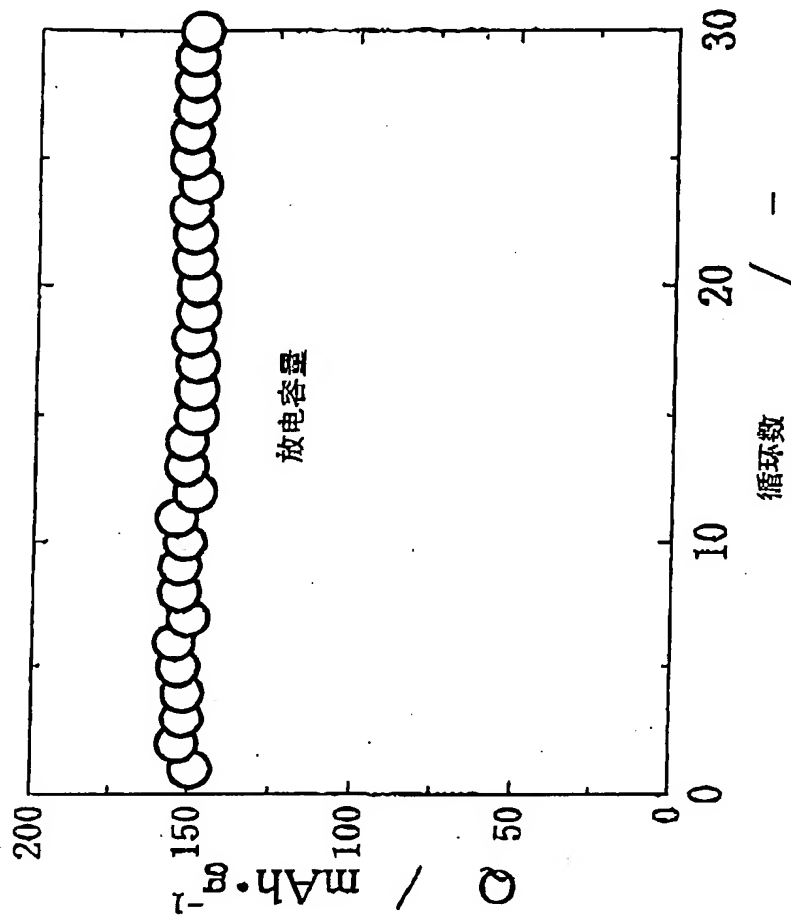


图 18

03152298.X

说明书附图 第19/27页

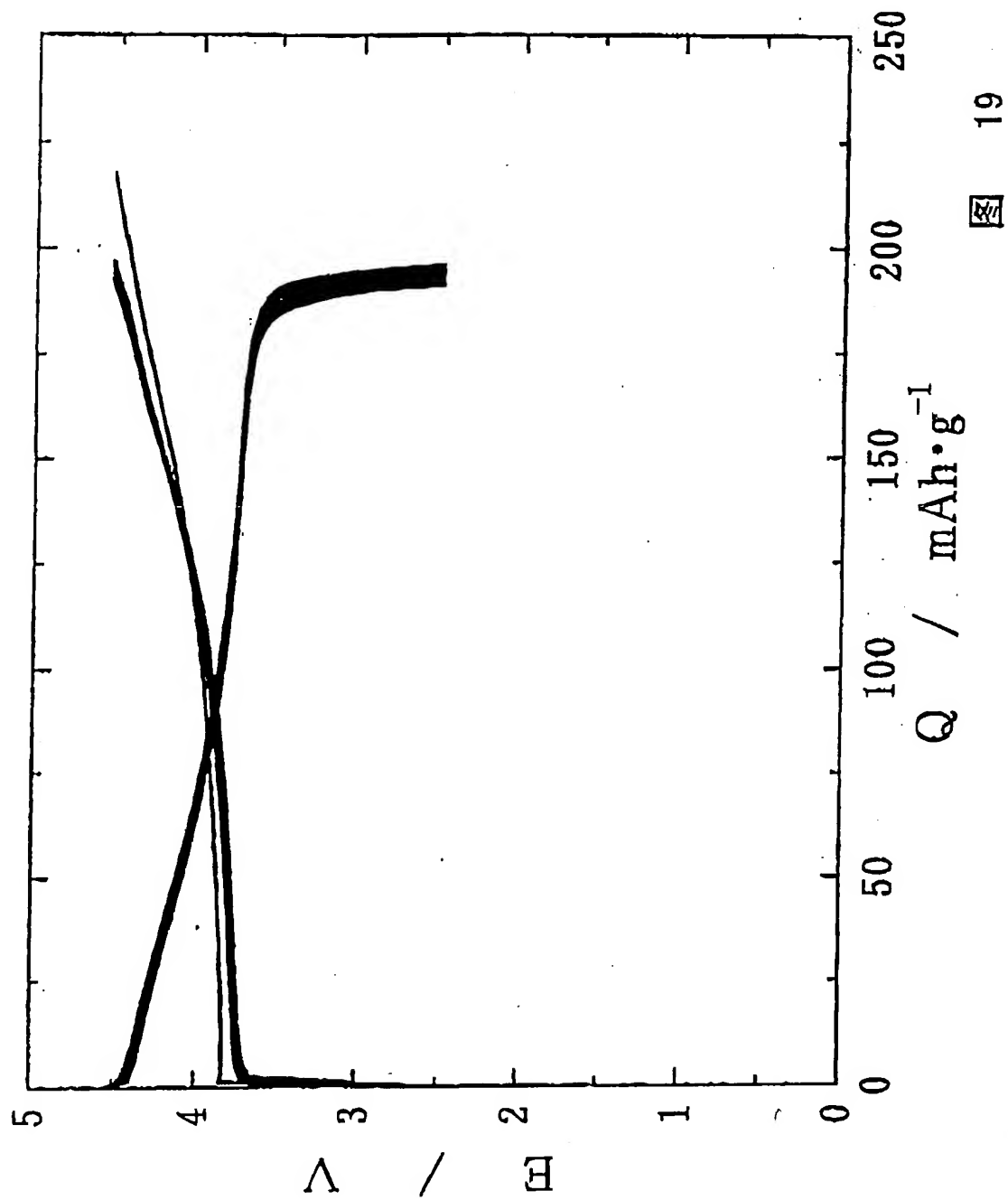


图 19

03152298. X

说明书附图 第20/27页

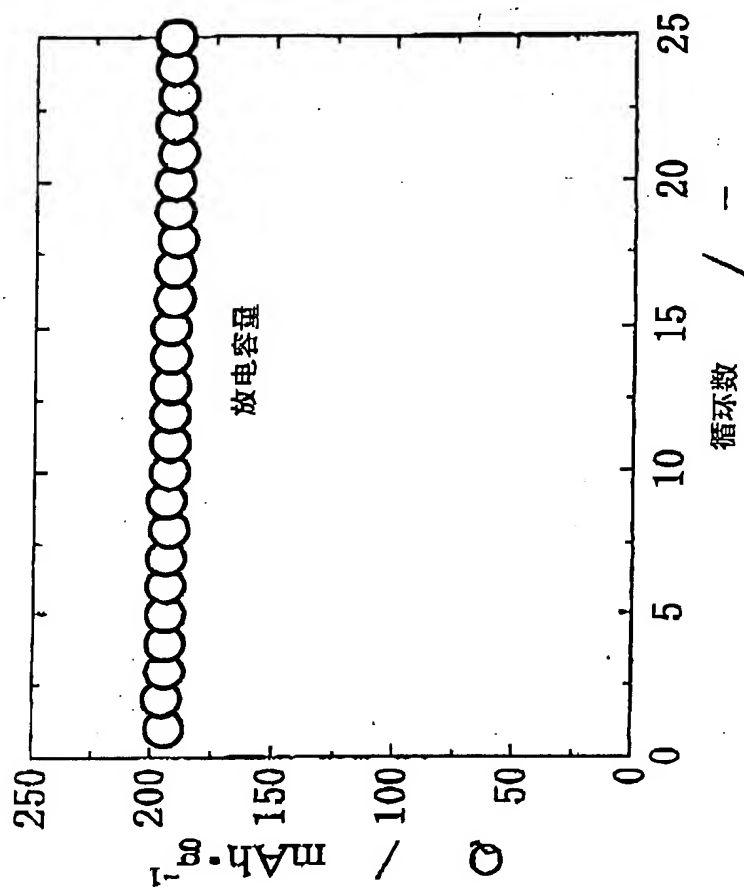


图 20

.03152298.X

说明书附图 第21/27页

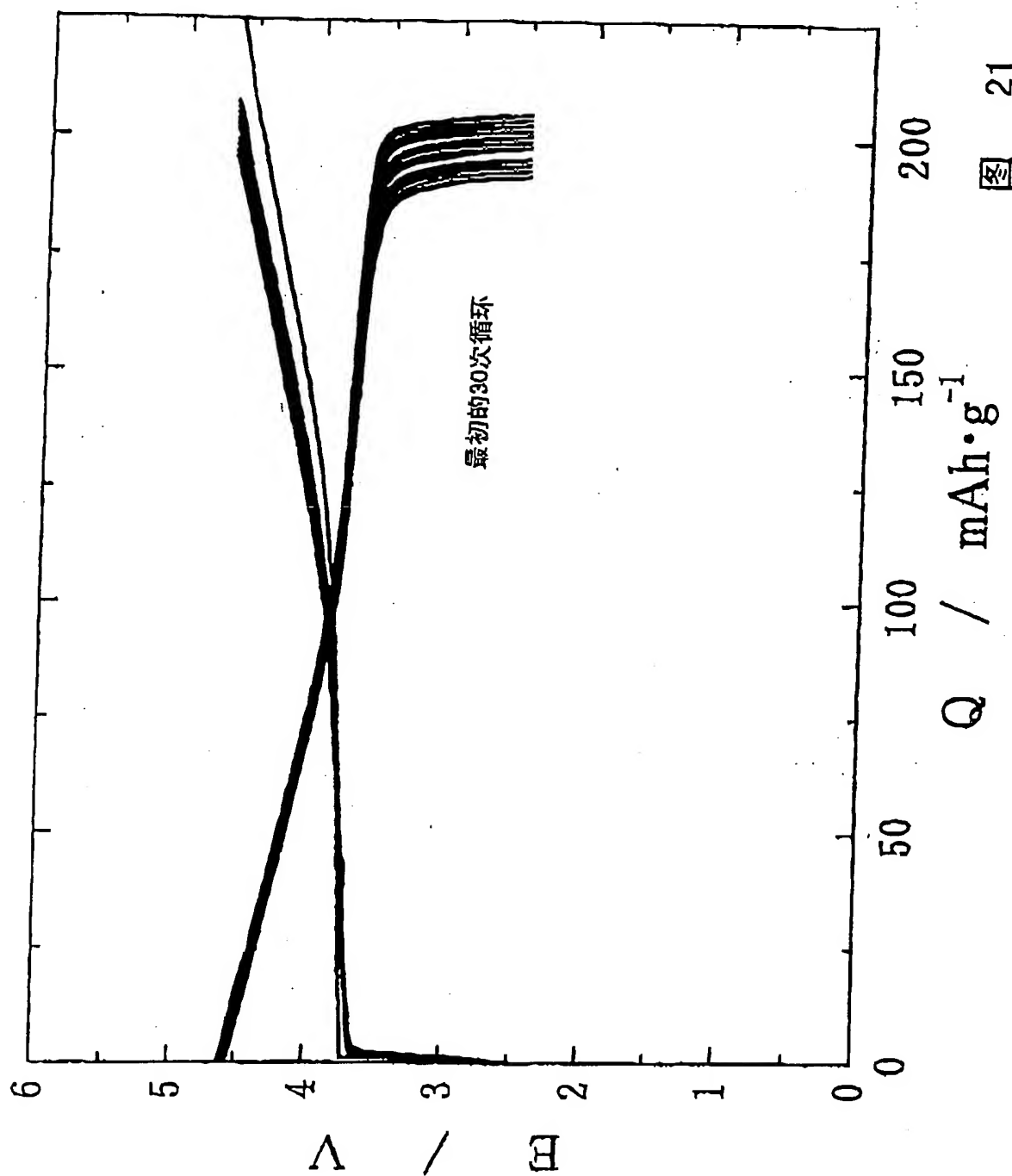


图 21



03152298.X

说明书附图 第22/27页

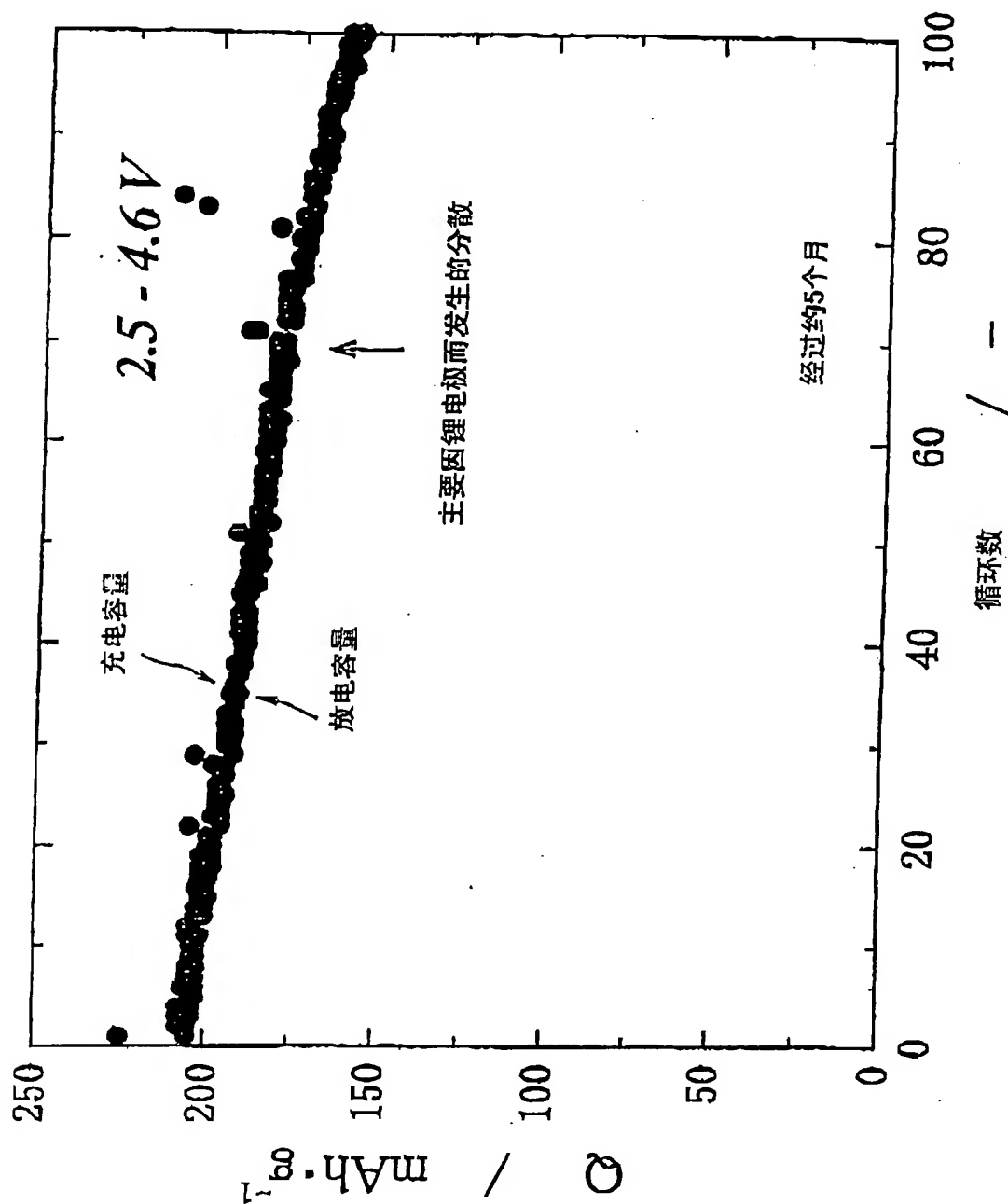
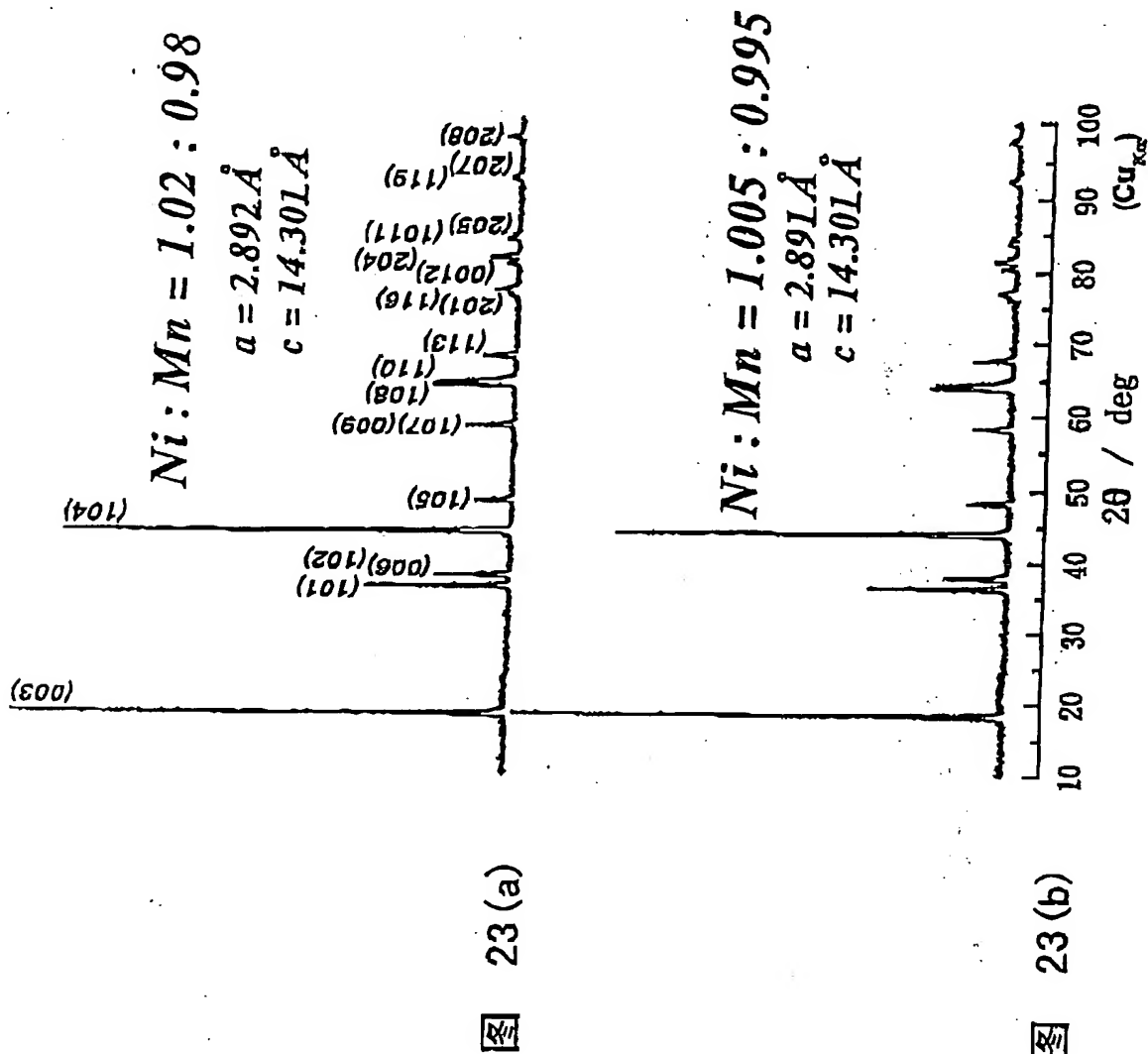


图 22

03152298.X

说明书附图 第23/27页



03152298.X

说明书附图 第24/27页

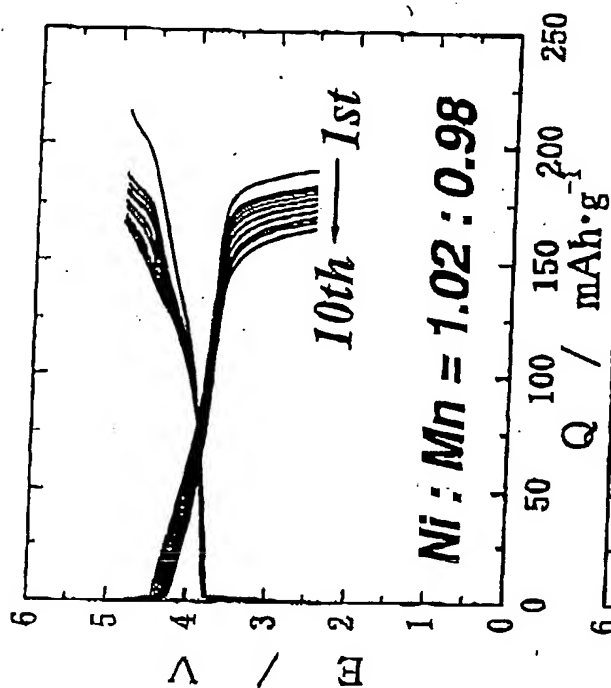


图 24(a)

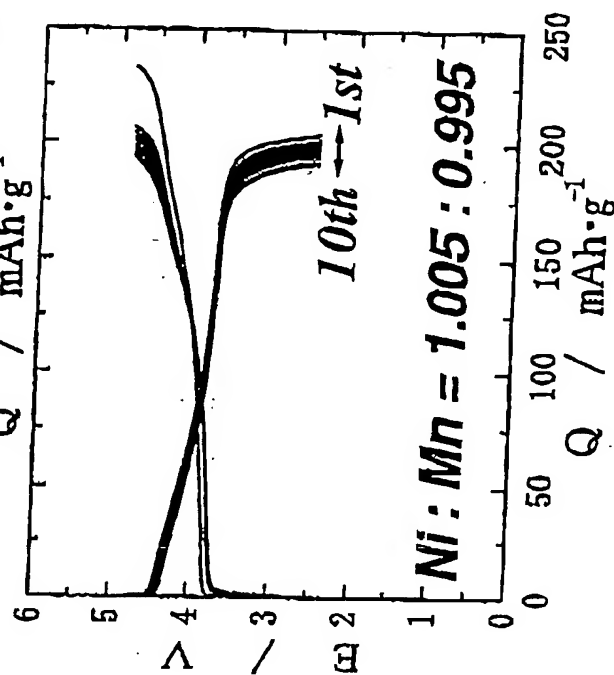


图 24(b)

03152298.X

说明书附图 第25/27页

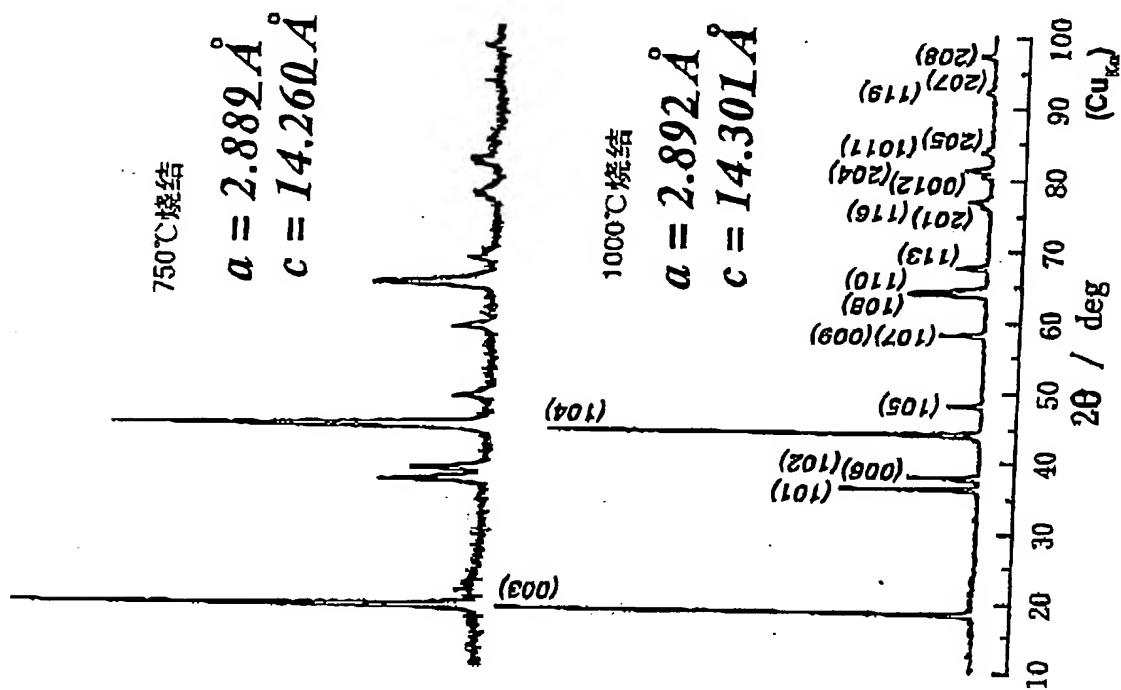


图 25(a)

图 26(a)

03152298.X

说明书附图 第26/27页

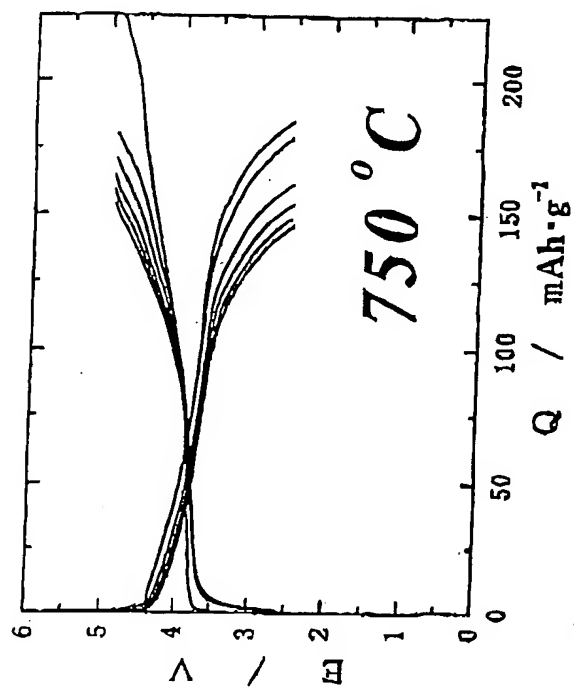


图 26(a)

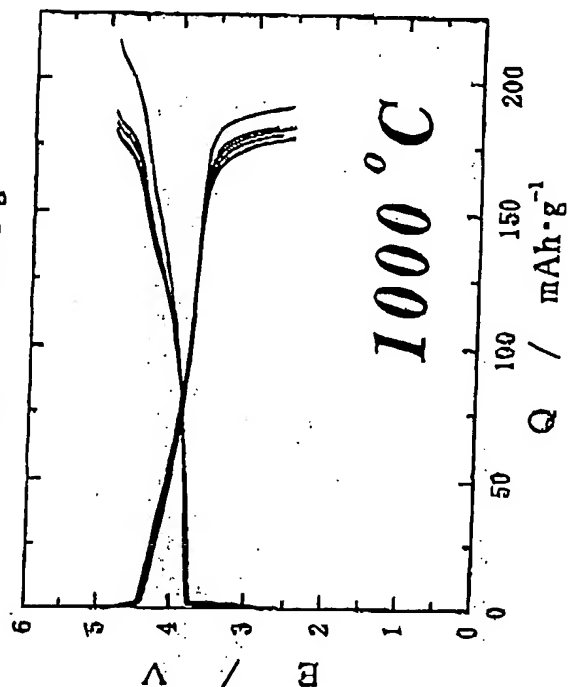


图 26(b)

03152298.X

说明书附图 第27/27页

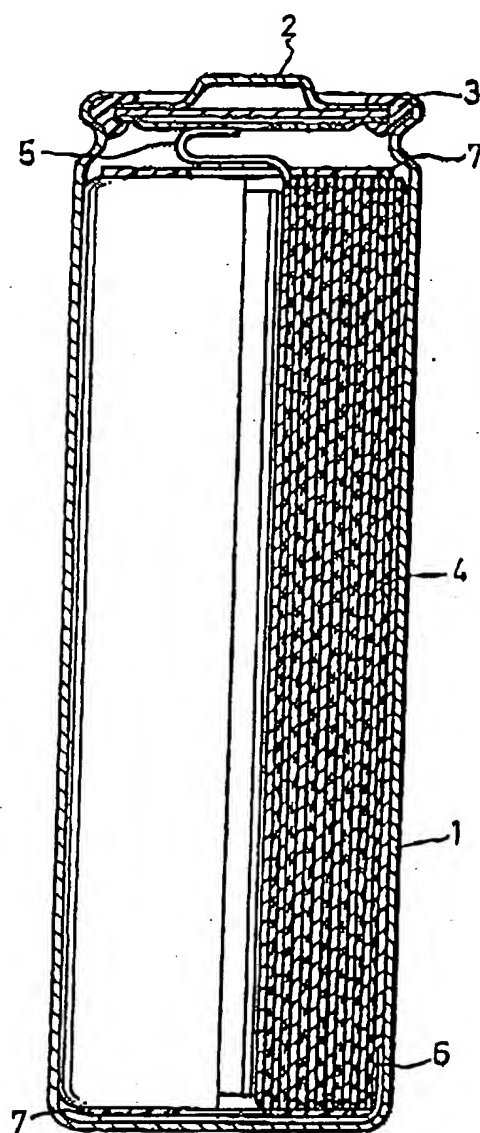


图 27